

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Michal Albrecht

PRAKTICKÉ VYUŽITÍ PLAZMOVÉHO ATOMIZÁTORU
S DIELEKTRICKOU BARIÉROU V ATOMOVÉ ABSORPČNÍ
SPEKTROMETRII S GENEROVÁNÍM HYDRIDŮ
(HG-DBD-AAS)

Application of a dielectric barrier discharge plasma atomizer to
hydride generation atomic absorption spectrometry
(HG-DBD-AAS)

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Praha 2016

Tato bakalářská práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., na jeho detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou Univerzity Karlovy v Praze. Konzultanty této práce byli RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D. a prof. RNDr. Jiří Dědina, DSc.

Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (projekt RVO: 68081715) a Grantovou agenturou České republiky (projekt č. P206/14 – 23532S).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 12. května 2016.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří mi pomohli s vypracováním této bakalářské práce.

Především bych tímto rád poděkoval svému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady, trpělivost a především za rozšíření mých obzorů ze strany možností. Dále bych rád poděkoval RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za pomoc a rady, které mi poskytl po přesunu z laboratoří AV ČR do laboratoře na Přírodovědecké fakultě UK a také prof. RNDr. Jiřímu Dědinovi, DSc. za doplnění informací týkajících se dané problematiky.

Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým za podporu během celého studia.

Abstrakt

Tématem této bakalářské práce byla optimalizace podmínek atomizace hydridu olova v novém plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) za použití atomového absorpčního spektrometru jako detektoru. Následně bylo provedeno porovnání DBD atomizátoru s konvenčním externě vyhřívaným křemenným atomizátorem (QTA). V obou případech bylo olovo převedeno na hydrid metodou chemického generování reakcí s tetrahydridoboritanem sodným za použití stejného generátoru hydridů. Byly nalezeny optimální podmínky atomizace plumbanu v DBD atomizátoru. Argon byl použit jako plazmový plyn o průtoku $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a výkon DBD zdroje činil 22 W. Vnitřní povrch DBD atomizátoru byl pasivován použitím dimethyldichlorsilanu (DMDCS), což vedlo ke zhruba dvojnásobnému zvýšení citlivosti. Za optimálních podmínek byla v DBD s pasivovaným povrchem nalezena citlivost $0,10 \text{ s ng}^{-1} \text{ Pb}$ a mez detekce byla $0,82 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Pb}$. Lepších parametrů bylo dosaženo v QTA atomizátoru, kde byla nalezena dvojnásobná citlivost ($0,22 \text{ s ng}^{-1} \text{ Pb}$) ve srovnání s DBD a mez detekce činila $0,59 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Pb}$.

Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, dielektrický bariérový výboj, generování hydridů, atomizace hydridů, olovo

Abstract

Atomization of plumbane in a novel dielectric barrier discharge (DBD) plasma atomizer has been optimized employing detection by atomic absorption spectrometry. The performance of the DBD atomizer was subsequently compared to that of a conventional externally heated quartz tube atomizer (QTA). Lead from a standard solution was converted to plumbane by chemical reduction with sodium borohydride using an identical hydride generator for both atomizers. Argon at a flow rate of $175\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ was found as the best discharge gas while the DBD power supply rate was optimized to 22 W. The inner surface of the DBD atomizer was passivated by dimethyldichlorosilane (DMDCS) resulting in a twofold increase of sensitivity. Sensitivity of $0.10\text{ s ng}^{-1}\text{ Pb}$ and a limit of detection of $0.82\text{ ng cm}^{-3}\text{ Pb}$ were reached in the DBD atomizer with DMDCS-modified surface under the optimum atomization conditions. Better performance was achieved in a QTA atomizer, in which detection limit of $0.59\text{ ng cm}^{-3}\text{ Pb}$ was reached and sensitivity was doubled ($0.22\text{ s ng}^{-1}\text{ Pb}$) in comparison with DMDCS-modified DBD.

Key words

Atomic absorption spectrometry, dielectric barrier discharge, hydride generation, hydride atomization, lead

Obsah

1. Seznam zkratk a symbolů.....	8
2. Úvod.....	9
2.1 Cíle práce.....	9
3. Teoretická část.....	10
3.1 Olovo.....	10
3.2 Atomová spektrometrie.....	11
3.3 Generování těkavých specií (VSG).....	14
3.3.1 Chemické generování hydridů (CHG).....	15
3.3.2 Chemické generování plumbanu.....	15
3.3.3 Elektrochemické generování hydridů (EcHG).....	16
3.3.4 Fotochemické generování hydridů (P-HG).....	17
3.4 Uspořádání generátoru pro HG.....	18
3.5 Separátory fází.....	18
3.6 Atomizace	19
3.6.1 Křemenné atomizátory.....	19
3.6.2 DBD atomizátory	21
4. Experimentální část.....	23
4.1 Chemikálie.....	23
4.1.1 Chemikálie AV ČR.....	23
4.1.2 Chemikálie PřF UK.....	24
4.2 Přístroje.....	24
4.2.1 Přístroje na AV ČR.....	25
4.2.2 Přístroje na PřF UK.....	25
4.3 Generátor hydridů.....	26
4.4 Atomizátory.....	27
4.4.1 Multiatomizátor (MMQTA).....	27
4.4.2 DBD atomizátor.....	29
4.5 Pracovní postup.....	31
4.6 Statistické zpracování výsledků.....	31

5. Výsledky a diskuze.....	34
5.1 Předběžné experimenty.....	34
5.1.1 Vliv filtru.....	34
5.1.2 Vliv použité vlnové délky.....	36
5.2 Měření v QTA.....	37
5.2.1 Vliv průtoku nosného plynu.....	37
5.2.2 Kalibrační přímka v QTA.....	39
5.3 Měření v DBD atomizátoru.....	39
5.3.1 Vliv výkonu.....	40
5.3.2 Vliv průtoku plazmového plynu.....	41
5.3.3 Vliv typu plazmového plynu.....	42
5.3.4 Porovnání dvou kusů DBD.....	44
5.3.5 Vliv modifikace vnitřního povrchu.....	45
5.3.6 Kalibrační přímka v nemodifikovaném DBD.....	46
5.3.7 Kalibrační přímka v modifikovaném DBD.....	48
5.4 Porovnání atomizátorů.....	49
5.5 HG-DBD-AAS hydridotvorných prvků – srovnání analytických charakteristik.....	50
6. Závěr.....	53
7. Citovaná literatura.....	55

1. Seznam zkratk a symbolů

AAS – atomová absorpční spektrometrie

AES – atomová emisní spektrometrie

AFS – atomová fluorescenční spektrometrie

CHG-AAS – atomová absorpční spektrometrie s chemickým generováním hydridů

CRM – certifikovaný referenční materiál

DBD – plazmový výboj s dielektrickou bariérou

DMDCS – dimethyldichlorsilan

EcHG – elektrochemické generování hydridů

FIA – průtoková injekční analýza

HG – generování hydridů

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

i.d. – vnitřní průměr

k – směrnice kalibrační přímky

LOD – mez detekce

LOQ – mez stanovitelnosti

MMQTA – křemenný multiatomizátor

P-CHG – fotochemické generování hydridů

PEEK – polyether ether keton

QTA – konvenční externě vyhřívaný křemenný atomizátor

s (blank) – směrodatná odchylka slepého stanovení

VSG – generování těkavých specií

2. Úvod

Ultrastopové stanovení olova je důležité, jelikož tento prvek i jeho sloučeniny jsou toxické. Olovo je možné stanovit mnoha způsoby s využitím instrumentálních technik založených na různých principech. Jedna z možných cest stanovení, kterou se zabývá též i tato bakalářská práce vede přes chemické generování hydridů spojené s atomovou absorpční spektrometrií (HG-AAS). Tato technika má mnohé výhody, mezi které patří především jednoduchost, spolehlivost, finanční nenáročnost a fakt, že účinnost generování a transportu hydridotvorných prvků, plumban nevyjímaje, se blíží 100 %. Na druhou stranu tato technika nezaručuje tak nízké detekční limity, které by bylo možné získat pomocí dražších metod, například pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Alespoň částečně se k nim dá přiblížit s pomocí různých prekoncentračních kroků, kterým však v této práci není věnována pozornost.

2.1 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je:

- Optimalizace podmínek atomizace plumbanu v novém plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) s detekcí atomovou absorpční spektrometrií (AAS)
- Porovnání získaných charakteristik DBD atomizátoru s nejběžněji používaným atomizátorem v HG-AAS, tj. externě vyhřívaným křemenným atomizátorem

3. Teoretická část

3.1 Olovo

Chemický symbol Pb pochází z latinského názvu pro olovo – plumbum. Společně s cínem jde o dva nejstarší kovy vůbec. Olovo bylo používáno již ve starověkém Egyptě, kde jím byla glazována keramika (7000 – 5000 př.n.l.). V Babylonii přidávali olověné pláty do podlah k zadržení vlhkosti a Římané využívali olovo pro výrobu vodovodního potrubí a v instalatérství. Zmínku o olovu můžeme naleznout dokonce i ve Starém zákoně [1].

Olovo je neesenciální prvek. Samotný prvek i jeho sloučeniny jsou toxické a mají kumulativními účinky [2]. Proto je stanovení olova i na ultrastopové úrovni vysoce žádoucí [3]. Zvláště přísné kontroly koncentrace olova jsou nutné zejména v potravinách a v materiálech, které přicházejí do styku s potravinami či pitnou vodou. Olovo a jeho sloučeniny jsou škodlivé pro vývoj plodu a dětí v raném věku, u dospělých ovlivňují negativně trávicí, nervový a imunitní systém. Mechanismus toxicity olova a jeho sloučenin je vysvětlován tvorbou stabilních komplexů s oxo-skupinami enzymů a ovlivněním téměř všech kroků v procesu syntézy hemu a metabolismu porfyrinu. Ze zmiňovaných enzymů inhibuje olovo například acetylcholinesterázu, kyselou fosfatázu či ATPázu. Inhibuje také proteosyntézu pravděpodobně kvůli modifikaci t-RNA. Typickými příznaky otravy olovem jsou kolika, bolesti hlavy, anémie, křeče, chronický zánět ledvin, poškození mozku či porucha centrální nervové soustavy. Případná léčba je založena na komplexaci se silnými chelatačními činidly jako EDTA a dalšími [1] [4].

Kromě všech výše zmíněných následků je olovo karcinogenní a též teratogenní, jelikož prochází placentou a má účinky na nervový systém plodu. Olovo a jeho sloučeniny přestupují i do mateřského mléka, což může být nebezpečné pro kojence, jelikož toxicita olova pro dětský organismus je vyšší než pro dospělého jedince [5].

Ačkoliv je otrava olovem neobvyklá ve většině vyspělých zemí, je třeba dávat pozor na alternativní léky či doplňky stravy, které mohou obsahovat vysoké koncentrace olova a nemusí splňovat normy pro obsah olova v potravinách. Další příčiny otravy olovem zahrnují expozice na pracovištích (výroba baterií, malířství, stavebnictví). Nezanedbatelným zdrojem olova může být pitná voda kontaminovaná z olověných

rozvodů, či použití nádobí s glazurou obsahující olovo a jeho sloučeniny [6].

Olovo je nejhojněji se vyskytující těžký prvek v zemské kůře (13 ppm). Jeho obsah navíc stále stoupá, jelikož 3 ze 4 přirozeně se vyskytujících izotopů olova (206, 207, 208) vznikají jako stabilní konečné produkty příslušných rozpadových řad radioaktivních prvků. Pouze izotop ^{204}Pb (1,4%) je neradioaktivního původu.

Elementární olovo se v přírodě vyskytuje vzácně, nacházíme ho vázané v minerálech a horninách. Mezi nejdůležitější rudy obsahující olovo patří především galenit (PbS), anglesit (PbSO_4) nebo cerusit (PbCO_3) [1].

Olovo se průmyslově využívá nejvíce ve slitinách s jinými kovy. V olověných akumulátorech automobilů se používá slitina 91% Pb a 9% Sn. Olovo slouží také jako materiál pro výrobu munice, kde zvyšuje průraznost střel nebo při výrobě závaží [1], [4]. Slitiny obsahující olovo se dnes používají také při výrobě ložisek či jako pájky. Pájka z olova a cínu má nízkou teplotu tání a používá se při konstrukci elektrických obvodů či v instalatérství. V dobách nedávných byla hojně využívanou slitinou liteřina, používaná v knihtiskařství, obsahující olovo, cín a antimon. Olovo velmi účinně pohlcuje rentgenové a gama záření, proto se pláty olova používají jako ochrana pracovníků v zařízeních, kde se s těmito druhy záření pracuje. Přídavek olova do skla zvyšuje jeho index lomu, olovnaté sklo se používá pro dekorativní účely. Dalším odvětvím využití jsou olověné nátěry, kde se využívá toho, že olovo nepodléhá korozi. Tradičně se takto využívá především suřík (Pb_3O_4) [1], [4].

Průmyslové využití našly i některé organoolovnaté sloučeniny (převážně tetraethyl- a tetramethylolovo [5]), které sloužily jako antidetonační aditiva do benzínu. V dnešní době již použití těchto aditiv ve vyspělých zemích legislativa zakazuje, neboť jsou považována za nevhodná a nebezpečná pro životní prostředí.

3.2 Atomová spektrometrie

Za jednoho ze zakladatelů spektrometrie je považován Jan Marek Marci z Lanškrouna (Ioannes Marcus Marci von Kronland), který ve své práci Kniha o duze z roku 1648 popisuje rozklad světelného paprsku do spektra, věnuje se lomu a odrazu světla a vysvětluje vznik duhy rozkladem slunečního světla při průchodu kapkami vody [7]. Dalším analýzám slunečního záření se věnoval William Hyde Wollaston, jenž objevil

tmavé čáry ve spektru, které v roce 1820 vysvětlil Sir David Brewster jako absorpci světla ve sluneční atmosféře. Pozdější studie sodíkového spektra vedly Roberta Bunsena a Gustava Kirchhoffa k závěru, že každý prvek má své vlastní spektrum, pomocí kterého mohou být prvky v plynném stavu identifikovány [8,9]. Kirchhoff přišel se vztahy mezi absorpcí a emisí, které popisuje Kirchhoffův zákon, jenž říká, že atom emitující určité záření může při téže vlnové délce záření absorbovat [10]. Přestože Bunsen s Kirchhoffem učinili velký krok při definování pravidel atomových spekter, nebylo v té době možné atomové spektrometrické metody využívat v důsledku mnoha praktických obtíží [8]. První pokus s atomovou absorpční spektrometrií (AAS) provedl až v roce 1939 Woodson, jenž pomocí rtuťové výbojky jako zdroje záření analyzoval rtuť v ovzduší. Objev AAS jako analytické metody je připisován Alanu Walshovi, jenž atomový absorpční spektrometr prezentoval v roce 1954 na výstavě CSIRO v Melbourne. První publikace o AAS se objevily v roce 1955. S prvním AAS jako komerčním přístrojem přišla v roce 1962 firma Techtron. U nás se komerční přístroje začaly využívat od roku 1967 [9].

Fyzikálním principem atomové spektroskopie je interakce záření s volnými atomy analytů. Proto atomová spektroskopie vyžaduje úplnou destrukci vzorku. V důsledku toho je atomová spektroskopie vhodná pouze pro kvantitativní elementární stanovení. Nepřináší žádné informace o struktuře sloučeniny, ve které je analyt vázán. V závislosti na typu interakce záření s volnými atomy analytů můžeme rozdělit atomové spektroskopické metody do tří skupin: atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektroskopie (AES) a atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) [10].

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednou z nejrozšířenějších analytických spektrálních metod. Funguje na principu absorpce záření volnými atomy analytu. Volné atomy absorbují pouze fotony určité energie, resp. záření o určité vlnové délce, jelikož při absorpci záření dochází k excitaci valenčních elektronů ze základního stavu do vyšších energetických hladin a energetický rozdíl mezi těmito stavy je kvantován. Proto je energetická hodnota fotonů charakteristická pro daný analyt, zatímco počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaného prvku. Metoda umožňuje

stanovení více než 60 prvků, zejména kovů a přechodných prvků [9].

Zdrojem záření bývají nejčastěji výbojky s dutou katodou ze stanovovaného prvku a bezelektrodové výbojky, lze použít i speciální zdroje jako vysokotlaké xenonové obloukové výbojky nebo polovodičové laserové diody [9]. Ke vzniku volných atomů ze sloučenin, ve kterých je analyt ve vzorku vázán, dochází po dodání energie v tzv. atomizátoru. Atomizace v AAS může probíhat v plameni, grafitovém atomizátoru či ve vyhřívaném křemenném atomizátoru. V případě atomizace v plameni se kapalný vzorek zmlžuje do plamene acetylen-vzduch, či acetylen-oxid dusný a energie plamene je využita na odpaření vzorku do plynné fáze a převedení analytu na volné atomy. V případě elektrotermické atomizace v grafitovém atomizátoru je kapalný vzorek dávkován do grafitového atomizátoru, který je posléze odporově zahřát na teplotu mezi 2000 °C a 2500 °C. Za těchto podmínek opět dochází k odpaření vzorku a převedení analytu na volné atomy. Vyhřívané křemenné atomizátory slouží k atomizaci analytů, které jsou do atomizátoru zaváděny v plynné formě (kapitola 3.3 a 3.6). Teplota křemenných atomizátorů se pohybuje kolem 900 °C.

V atomizátoru dochází k pohlcení části záření ze zdroje volnými atomy analytu. Závislost mezi intenzitou záření zdroje a intenzitou záření po průchodu absorbujícím prostředím (atomizátorem) vyjadřuje Lambert–Beerův zákon :

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot N \cdot l)$$

kde Φ_0 je intenzita záření zdroje, Φ intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím, κ je atomový absorpční koeficient, l je délka absorpční vrstvy a N počet volných atomů v jednotce objemu. Měřenou veličinou v AAS je absorbance A [9]. Po úpravě Lambert-Beerova zákona získáváme vztah:

$$A = \log \Phi_0 / \Phi = 0,434 \kappa \cdot N \cdot l$$

z něhož plyne, že množství absorbovaného záření z primárního zdroje je přímo úměrné koncentraci volných atomů v atomizátoru a také koncentraci analytu ve vzorku.

Atomová emisní spektrometrie (AES)

Atomová emisní spektrometrie v dnešní době nachází rutinní využití v mnoha oblastech. Jde o jednu z prvních technik užívaných ke kvalitativní a kvantitativní analýze. Dříve užívané budící zdroje na principu oblouku nebo jiskry už však v dnešní

době nejsou příliš používány [11] [12].

AES je dnes často využívána ve spojení s indukčně vázaným plazmatem (ICP), které funguje jako excitační zdroj. Ve spojení s generováním těkavých sloučenin (kapitola 3.3) přináší mnohé výhody, především ve zvýšení citlivosti [13].

Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)

Atomová fluorescenční spektrometrie je jedna z nejvíce citlivých a selektivních metod využívaných ke stanovení environmentálně a biomedicínsky důležitých prvků jako je například Hg, As, Sb, Bi nebo Se. Další výhodou AFS jsou levná instrumentace a nízké provozní náklady, snadná obsluha a možnost jak jedno-, tak i víceprvkového stanovení. Proto je AFS často užívána pro stanovení stopových množství prvků.

Skvělých výsledků dosahuje AFS hlavně ve spojení s generováním těkavých sloučenin (kapitola 3.3), zejména hydridů (kapitola 3.3.1) [14] [15]. AFS má v tomto spojení potenciál dosahovat velmi nízkých LOD. Všechny tyto aspekty dělají z AFS atraktivní alternativu k hmotnostně spektrometrickým technikám jako je ICP-MS. V porovnání s AAS, zejména při srovnání detekčních limitů a lineárního rozsahu metody, dosahuje AFS lepších výsledků. Meze detekce při přímém přenosu generování hydridů s atomizací v miniaturním difúzním plameni dosahují řádově pg ml^{-1} . V novém tisíciletí se HG-AFS stala dobře zavedenou technikou a vážným konkurentem AAS [15].

3.3 Generování těkavých specií (VSG)

Stanovení analytu na ultrastopové úrovni je jedním z nejnáročnějších úkolů v oblasti analýzy prvků. Generování těkavých specií (VSG) je široce užívaný a účinný nástroj ultrastopové analýzy posledních let. K mnohým výhodám VSG patří vysoká účinnost přenosu analytu do detektoru, separace analytu od matrice, možnost prekoncentrovat analyt v plynné fázi před detekcí, dobrá citlivost a snadná automatizovatelnost [15] [16] [17].

Těkavými látkami mohou být hydridy (As, Pb, Bi, Sn, Se, apod.), volné atomy (Hg), nanočástice přechodných kovů (Ag, Au), alkylderiváty, karbonyly, cheláty a další druhy sloučenin.

Generování lze provést třemi způsoby: chemickým, elektrochemickým a

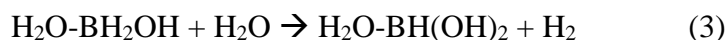
fotochemickým generováním.

Nejčastější přístup k VSG je generování hydridů (HG) chemickým způsobem (CHG). Ve spojení HG-AAS s prekoncentrací jde o ideální možnost stanovení ultrastopových koncentrací hydridotvorných prvků díky své jednoduchosti, citlivosti a nízkým nákladům. Krok prekoncentrace spojený s HG-AAS tvoří ideální alternativu k mnohem dražší technice ICP-MS [16].

3.3.1 Chemické generování hydridů (CHG)

Chemické generování hydridů spojené s různými spektrálními technikami jako detektory se běžně používá pro stanovení a speciální analýzu prvků ve stopové a ultrastopové analýze. Nejpopulárnějším derivatizačním činidlem užívaným při CHG je tetrahydroboritan (sodné nebo draselné soli), který převádí ionty hydridotvorných prvků na odpovídající těkavé hydridy.

Chemické generování je založeno na postupném rozkladu BH_4^- v kyselém prostředí vystiženém rovnicemi (1-4) [18]. :



V reakční směsi jsou tedy přítomné čtyři sloučeniny obsahující jednu až čtyři vazby B-H. Každá z těchto sloučenin může přenést atom vodíku na analyt, ale reakční rychlosti se mohou podstatně lišit.

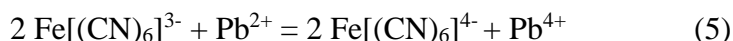
Podrobnější informace o působení BH_4^- a dalších boranových komplexů ve vodném prostředí poskytuje článek [19].

3.3.2 Chemické generování plumbanu

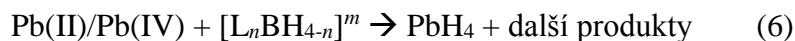
Generování hydridu olova (plumbanu) bylo poprvé popsáno přibližně před 40 lety Thompsonem a Thomersonem [20]. Od té doby bylo zveřejněno mnoho prací s cílem zlepšit účinnost generování plumbanu a tím i citlivost a mez detekce, dále selektivitu, i přesnost stanovení olova pomocí CHG. Skutečnost, že generování plumbanu je citlivější na pH vzorku více než hydridy dalších prvků, byla v literatuře dobře popsána. Kromě

úzkého optima pH pro generování plumbanu jsou další obtíže spojeny s nestabilitou vzniklého plumbanu či interferencemi v přítomnosti přechodných kovů nebo jiných hydridotvorných prvků [21]. Generování hydridů olova je velmi závislé na experimentálních podmínkách [22]. Podstatná je přítomnost pomocných činidel, např. hexakynoželezitanu draselného, který výrazně zvyšuje účinnost generování plumbanu. Jeho použití při generování hydridu olova bylo poprvé popsáno v roce 1985 [23]. Mechanismus účinku $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ při generování olova je vysvětlován tvorbou reaktivních meziproduktů, které usnadňují tvorbu PbH_4 [21].

Oxidační reakce $\text{Pb}(\text{II})$ s hexakynoželezitanem(III) je znázorněna rovnicí 5 [18]:



Formování plumbanu vystihuje reakční schéma 6 [18] [24]:



kde m a n jsou stechiometrické koeficienty a L značí atom sodíku, případně draslíku.

Bylo zjištěno, že kladný vliv na generování hydridu olova může mít také přidavek oxidu uhelnatého stejně tak jako vodíku do nosného plynu. Dochází tak ke zvýšení citlivosti a byl vyvozen závěr, že přítomnost těchto plynů snižuje parciální tlak kyslíku v atomizátoru a tím je podpořena atomizace plumbanu [25].

3.3.3 Elektrochemické generování hydridů (EcHG)

EcHG se ukazuje být vhodnou alternativou ke konvenčně používané technice CHG v důsledku mnoha výhod. Největší výhodou je, že k redukci analytu dochází působením elektrického proudu, není tedy zapotřebí NaBH_4 , který je drahý, nestabilní a může být zdrojem kontaminace. Dalšími výhodami jsou, že všechny hydridotvorné prvky vyžadují podobné reakční médium, větší tolerance vůči interferencím, lepší reprodukovatelnost, vyšší citlivost a nezávislost na oxidačním stavu analytu při použití katody s vysokým vodíkovým přepětím [26] [27] [28] [29].

Cela pro EcHG bývá většinou složena ze dvou kompartmentů – anodového a katodového prostoru. Ty jsou od sebe odděleny iontově výměnnou membránou (většinou z Nafionu), skleněnou fritou nebo keramickou porézní trubicí. Tím jsou od sebe odděleny roztoky katolytu a anolytu a zabraňuje se tak anodickým reakcím

produktům difundovat do katodového prostoru. V současné době je snaha konstruovat elektrochemické cely s minimálním vnitřním objemem (řádově stovky μl) a cely s maximální účinností generování.

Základní představa o mechanismu EcHG je shrnuta ve třech krocích, které se uskutečňují na povrchu katody a v katodovém prostoru:

- v první fázi dochází k depozici analytu na povrchu katody a jeho redukci,
- ve druhé fázi dochází k reakci mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody a tím dochází ke vzniku příslušného hydridu,
- v poslední fázi dochází k uvolnění vzniklého těkavého hydridu z povrchu elektrody.

Účinnost EcHG je obecně závislá na konstrukci použitého průtokového generátoru a na pracovních podmínkách. Je třeba rozlišovat mezi maximální účinností získanou při maximálních proudových hustotách a při minimálních průtocích elektrolytů. Dlouhodobé použití extrémních pracovních podmínek, které zajišťují maximální účinnost generování je však častou příčinou velmi brzkého zničení elektrochemické cely. U klasické tenkovrstevné průtokové elektrochemické cely byly zjištěny následující účinnosti generování: As 57%, Se 90%, Sb 92%, ale vždy velmi záleží na daných pracovních podmínkách [30].

3.3.4 Fotochemické generování hydridů (P-HG)

Fotochemické generování hydridů je novým přístupem, jenž by mohl poskytnout alternativu ke konvenčně používaným přístupům jako je CHG a EcHG [14] [31]. P-HG je zatím spíše doménou výzkumných laboratoří a jeho použití v praxi není rozšířené. Původ této metody má spojitost s čištěním odpadních vod, při kterém se využívají fotokatalytické procesy založené na působení UV/VIS záření, které oxidačně rozpouští organickou hmotu a sterilizuje bakterie. Ke kapalnému vzorku je přidána organická kyselina (nejčastěji mravenčí, octová, propionová nebo malonová), působením UV záření (Hg výbojka) dochází v roztoku k fotolýze organických kyselin a řadě radikálových reakcí, při nichž dochází k fotoredukci analytu na těkavou sloučeninu. Výhodami fotochemického generování těkavých sloučenin jsou: jednoduché experimentální uspořádání a nízké provozní náklady a v některých případech i nižší

riziko interferencí a možnost nalezení podmínek pro provádění speciální analýzy [31].

3.4 Uspořádání generátoru pro HG

Generátory hydridů lze rozdělit na dávkové, průtokové kontinuální a průtokové s dávkováním do proudu (FIA).

V dávkovém generátoru je reakční nádoba zároveň separátorem fází. V reakční nádobce se smíchává kyselinou upravený vzorek s tetrahydroboritanem jako redukčním činidlem. Vzniklý vodík s hydridem analytu jsou odváděny nosným plynem. Jde o jednoduchý generátor, u kterého je automatizace obtížná.

V průtokovém kontinuálním generátoru se smíchává tok vzorku, NaBH_4 a nosného plynu. Toky reagentů jsou čerpány peristaltickou pumpou, plynná fáze se odděluje až v separátoru fází.

U FIA generátorů je konkrétní objem vzorku dávkován pomocí dávkovacího (např. trojcestného) ventilu přes dávkovací smyčku do toku nosné kapaliny, nejčastěji HCl . K oddělení plynné a kapalné fáze zde slouží též separátor fází. U automatizovaných systémů FIA lze provést až 180 stanovení za hodinu [9].

3.5 Separátory fází

Separátory fází řazené mezi generátorem a atomizátorem se obvykle rozdělují do tří skupin: hydrostatické, s nuceným odtahem a membránové.

Nejčastěji užívaným typem jsou hydrostatické separátory především kvůli své jednoduchosti. Prakticky jde o sifón tvaru písmene U. Nevýhodou toho typu separátoru je, že nemůžou pracovat za vysokých přetlaků (nevhodné pro úzká vstupní ramena atomizátoru, velké průtoky nosného plynu i pro prekoncentrační techniku kryogenního zachytu) a relativně velký mrtvý objem.

Druhým typem jsou separátory fází s nuceným odtahem. V porovnání s hydrostatickými separátory dokáží lépe pracovat při přetlácích a mají menší mrtvý objem, což je žádoucí především pro FIA uspořádání. Nevýhodou tohoto typu separátoru je fakt, že vyžaduje další kanál na peristaltickém čerpadle pro odtah kapalné

fáze do odpadu. Dalším problémem je, že odtah čerpadla musí být vyšší, než je přítok kapalné fáze do separátoru, čímž dochází ke ztrátám hydridu.

Dalším typem jsou membránové separátory fází, které jsou založené na difúzi plynné fáze skrz mikropóry membrány. Bývají vyrobeny z polytetrafluoroethylenu (PTFE) nebo ze silikonového kaučuku. Tyto membrány jsou propustné pouze pro plynnou fázi, zatímco kapalina putuje do odpadu. Značnou výhodou toho typu separátoru je úplné odstranění aerosolu či kapiček vznikajících v ostatních typech separátorů. Nevýhodami jsou neschopnost pracovat za vysokých tlaků a fakt, že tento separátor vždy vyžaduje deset až dvacet stanovení před dosažením stabilní citlivosti, zatímco životnost byla typicky v řádu stovek stanovení. V současné době se stále pracuje na vývoji a hledají se nové ideální konstrukce celého separátoru či materiály, ze kterých zhotovit membránu tak, aby bylo možné výše zmíněné nevýhody eliminovat [32].

3.6 Atomizace

Existují dvě hlavní techniky atomizace kapalných vzorků v AAS – plamenová (F-AAS) a použití grafitové kyvety (GF-AAS). Plamenová metoda využívá pro atomizaci energii plamene předmíchaného v hořáku ze směsi plynů. Nejčastěji se jedná o plamen acetylen – vzduch. Tento způsob však nemusí být dostatečně citlivý pro stanovení prvků např. v biologických materiálech, jelikož v plameni dochází k mnohonásobnému naředění volných atomů analytu palivem a okysličovadlem plamene, což způsobuje sníženou dobu setrvání volných atomů v optické ose a tím i sníženou citlivost. V grafitové kyvetě, kde teplota dosahuje přibližně 2000 °C až 2500 °C, nedochází k naředění volných atomů analytu a tím ani ke snížení citlivosti.

Další možností je hydridová technika, kdy se analyt ze vzorku nejprve převede na těkavý hydrid (kapitola 3.3), který se následně atomizuje v plynné fázi. K atomizaci se využívají nejčastěji křemenné atomizátory (QTA), nově i plazmové atomizátory s dielektrickou bariérou (DBD). Oba tyto druhy atomizátorů byly předmětem naší studie.

3.6.1 Křemenné atomizátory

Existují různé modifikace křemenných atomizátorů (QTA). Obvykle jde o trubici

tvary T, kde horizontální (optické) rameno je nastaveno v optické dráze atomového absorpčního spektrometru a externě vyhříváno odporovou píčkou přibližně na 900° C. Vertikálním (přívodním) ramenem je přiváděn generovaný hydrid unášený nosným inertním plynem [15]. Další možná konstrukce je QTA tvaru L [15] [33]. Křemenné trubice tvaru T jsou označovány jako konvenční QTA a jsou nejčastěji využívanými atomizátory v technice generování hydridů.

Do nosného plynu se dostává i určité množství vodíku, který vzniká rozkladem NaBH_4 a je nezbytný pro atomizaci, jelikož v QTA probíhá radikálový mechanismus atomizace hydridu. Vodíkové radikály vznikají v horké zóně atomizátoru reakcí vodíku se stopami kyslíku. Oblak vodíkových radikálů je tvořen na počátku horké zóny atomizátoru v okolí spoje přívodního a optického ramene. Přesná poloha oblaku vodíkových radikálů je dána teplotou v atomizátoru, hodnotou průtoku nosného plynu a konstrukcí atomizátoru. Pro účinnost atomizace není rozhodující absolutní množství vodíkových radikálů, ale jejich objemová hustota. Oblak vodíkových radikálů však vyplňuje pouze malou část objemu konvenčního QTA. Do konvenčních QTA není přiváděn speciální proud kyslíku. Avšak přítomnost určitého množství kyslíku v plynné fázi je nezbytná pro tvorbu vodíkových radikálů a dosažení optimální citlivosti atomizátoru. Zdrojem kyslíku jsou jeho stopy rozpuštěné ve vzorcích a reakčních roztocích, nečistoty v nosném plynu či difúze vzduchu do systému skrz hadičky a skrz volné konce atomizátoru [34] [35] .

Z optické osy atomizátoru mizí volné atomy analytu dvěma mechanismy. První příčinou je fakt, že volné atomy jsou z atomizátoru unášeny proudem nosného plynu mimo optickou osu spektrometru. Druhým mechanismem, způsobujícím největší komplikace při stanovování hydridotvorných prvků v QTA je fakt, že volné atomy analytu jsou stabilní pouze v oblaku vodíkových radikálů. Mimo něj podléhají volné atomy chemickým reakcím.

Nevýhodou konvenčních QTA je malý lineární dynamický rozsah a nízká odolnost vůči interferencím. Na druhou stranu k výhodám patří jednoduchost, nízká pořizovací cena, vysoká citlivost a nízký šum pozadí.

Vylepšenou verzí konvenčního QTA je tzv. multiatomizátor (MMQTA), do kterého je dávkováno kontrolované množství kyslíku, které je potřebné pro tvorbu vodíkových radikálů, jak bylo diskutováno výše. Jeho optické rameno je dvouplášťové, přičemž

vnitřní trubice pláště je děrovaná. Mezi vnější a vnitřní trubicí je přiváděn kyslík, který děrami ve vnitřním plášti proniká do vnitřního objemu optického ramene MMQTA, kde pomáhá vytvářet v reakci s vodíkem rovnoměrně rozprostřená oblaka vodíkových radikálů, které atomizují zaváděný hydrid. Na rozdíl od QTA, kde je pouze jeden oblak vodíkových radikálů ve středu jeho optického ramene, dochází k homogennějšímu vyplnění optického ramene MMQTA vodíkovými radikály a tím k prodloužení doby života volných atomů a k získu lepší citlivosti, linearity kalibračních závislostí či větší toleranci vůči interferencím [35].

3.6.2 DBD atomizátory

Dielektrický bariérový výboj (DBD – dielectric barrier discharge) je netermální plazma provozovaná při atmosférickém tlaku, ve kterém vznikají elektrony s vysokou kinetickou energií (1-10 eV). Tyto elektrony následně kolidují s molekulami plynu a dochází tak ke vzniku radikálů a iontů. Teplota plynu při tom zůstává totožná s teplotou okolí [36].

Plazmová zařízení fungující na bázi DBD výboje jsou známá již od 19. století. První experimenty s tímto výbojem byly provedeny Siemensem v roce 1857. Ty byly zaměřeny na generování ozónu. Werner von Siemens považoval svou výbojovou konfiguraci pro generování ozónu za jeden ze svých nejdůležitějších vynálezů. Zajímavostí je, že přestože měl mnoho patentů týkajících se jiných předmětů, nikdy nepožádal o patent pro svou konfiguraci. V roce 1860 Andrews a Tait navrhli název pro tento výboj a označili ho jako tichý výboj. Toto označení je dodnes hojně užíváno v anglické, německé a francouzské vědecké literatuře. Právě vlastnost produkovat ozón tehdy iniciovala zájem o zařízení a zajistila další řadu výzkumů [37]. Další využití nachází DBD výboje v průmyslových aplikacích jako jsou povrchové úpravy materiálů, čištění substrátů, plazmové nanášení za nízké teploty, tenkovrstevná depozice a další [38]. K výhodám tohoto zařízení se řadí univerzálnost využití, jednoduchost, nízká spotřeba energie, nízké výrobní a provozní náklady, uživatelská přívětivost, malé rozměry a možnost využití v terénu [39] [40].

Plazmový výboj s dielektrickou bariérou byl prokázán jako užitečný nástroj v analytické spektrometrii, jelikož může sloužit jako zdroj volných atomů, excitovaných specií či iontů [41]. Díky tomu je možné DBD kombinovat s atomovou absorpční [42] [43],

fluorescenční [44] [45] i optickou emisní spektrometrií [46] stejně jako s hmotnostní spektrometrií [47]. Ve spojení s AAS nebo AFS se DBD využívá téměř výlučně ve spojení s generováním hydridů [41]. Ve spojení s AAS se používají konstrukce DBD v planárním uspořádání, zatímco DBD pro AFS mívá konstrukci tubulární. Doposud existuje v literatuře 6 prací využívajících DBD atomizátorů s detekcí pomocí AAS, stanovenými analyty byly hydridy As, Se, Sb, Bi a studené páry rtuti. [38] [41] [42] [43] [48]. Ve spojení s AFS detekcí byly DBD atomizátory použity ke stanovení hydridů As, Se, Pb, Sb, Bi a studených par rtuti, celkem se jedná o 7 prací [44] [45] [49] [50] [51] [52]. Ačkoli je stanovení olova v klinických a environmentálních vzorcích vysoce žádoucí, atomizace plumbanu v DBD atomizátoru ve spojení s AAS nebyla dosud popsána, proto byla tato možnost studována v rámci této práce.

Dielektrický bariérový výboj byl díky svým vlastnostem využit i v miniaturizovaných systémech lab-on-valve [49], kde se jeví jako potenciálně výhodné a plně funkční zařízení.

O konstrukci DBD atomizátoru použitého v této práci podrobně pojednává kapitola 4.4.2 v experimentální části.

4. Experimentální část

4.1 Chemikálie

Tato bakalářská práce byla vykonávána na dvou pracovištích a to na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., na jeho detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze a v laboratořích Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Na obou pracovištích byly používány chemikálie od různých výrobců, případně kvality.

4.1.1 Chemikálie AV ČR

Pro přípravu všech roztoků byla používána deionizovaná voda, která byla připravována přístrojem WatrexUltrapur (Watrex, USA). Byla používána kyselina chlorovodíková o koncentraci 1 mol dm^{-3} připravená ředěním 37% HCl čistoty p.a. (Merck, Německo), jež byla následně doředěna na konečnou koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztoky pracovních standardů i roztok slepého stanovení byly připravovány každý den čerstvé, obsahovaly HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a hexakynoželezitan draselný (Sigma-Aldrich, Německo, čistoty 99,98% nebo Lachema, ČR, čistý) v takovém množství, aby jeho výsledná koncentrace činila 1 % m/v. Pracovní roztok standardu olova byl připravován ze standardního roztoku o koncentraci 1000 mg dm^{-3} Pb (BDH Laboratory Reagents, Ltd., Velká Británie).

Jako redukční činidlo byl používán roztok 2% tetrahydridoboritanu sodného o čistotě $\geq 97,0\%$ (Sigma-Aldrich, Německo) v 0,4% hydroxidu draselném čistoty p.a. (Lach-ner, ČR). Tento roztok byl po přípravě zfiltrován přes nylonový membránový filtr (Whatman, Velká Británie) o porozitě $0,45 \mu\text{m}$ a poté uchováván v mrazáku.

Byly použity nosné plyny (SIAD, ČR) o čistotě: Ar (99,996%), N₂ (99,99%), He (99,998%) a H₂ (99,95%).

Na čištění DBD atomizátoru byla používána 65% HNO₃ čistoty p.a. (Lach-ner, ČR) zředěna deionizovanou vodou v poměru 1:2. Tato směs působila na vnitřní stěny atomizátoru vždy alespoň 10 minut. Křemenný atomizátor byl čištěn směsí koncentrované HNO₃ a 38% HF čistoty p.a. (Spolchemie, ČR) v poměru 3:7.

Pro modifikaci vnitřního povrchu křemenného DBD atomizátoru byl použit 5% roztok dimethyldichlorsilanu (DMDCS) v toluenu (Sylon CT solution, Supelco, USA), dále methanol o čistotě $\geq 99,99\%$ (Sigma-Aldrich, Německo) a toluen čistoty p.a. (Lachema, ČR).

Po naměření kalibrační závislosti v QTA byl pro ověření správnosti použit certifikovaný referenční materiál CRM 1643e – Trace Elements in Water (NIST, USA) s certifikovaným obsahem $19,63 \pm 0,21 \mu\text{g dm}^{-3}$ Pb.

4.1.2 Chemikálie PŘF UK

Pro přípravu všech roztoků byla používána deionizovaná voda, která byla připravována přístrojem WatrexUltrapur (Watrex, USA).

Byla používána kyselina chlorovodíková o koncentraci 1 mol dm^{-3} připravená ředěním 30% HCl čistoty suprapur (Merck, Německo), která byla následně doředěna na konečnou koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztoky pracovních standardů i roztok slepého stanovení byly připravovány každý den čerstvé, obsahovaly HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a hexakynoželezitan draselný čistoty p.a. (Lachema, ČR) v takovém množství, aby jeho výsledná koncentrace činila 1 % m/v. Pracovní roztok standardu olova byl připravován ze standardního roztoku o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$ Pb (ANALYTIKA, spol. s.r.o., ČR).

Jako redukční činidlo byl používán roztok 2% tetrahydridoboritanu sodného o čistotě $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich, USA) v 0,4% hydroxidu draselném čistoty p.a. (Lach-ner, ČR). Tento roztok byl po přípravě zfiltrován přes filtrační papír a uchováván v mrazáku.

Byl použit argon jako nosný plyn (Linde, ČR) o čistotě 99,998%.

Na čištění DBD atomizátoru byla používána 65% HNO_3 čistoty p.a. (Merck, Německo) zředěna deionizovanou vodou v poměru 1:2. Tato směs působila na vnitřní stěny atomizátoru vždy alespoň 10 minut.

4.2 Přístroje

V rámci bakalářské práce byly použity dva různé AAS přístroje z důvodu přechodu z Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., jeho detašovaného pracoviště Oddělení

stopové prvkové analýzy v Praze na Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy v Praze. Generátor hydridů se separátorem fází stejně jako použité atomizátory byly vždy stejné.

4.2.1 Přístroje na AV ČR

Na tomto pracovišti byl užíván atomový absorpční spektrometr SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrálie), parametry přístroje jsou shrnuty v tabulce 4.1.

Tab. 4.1 : Parametry měření na spektrometru SavantAA GBC

Zdroj záření	Pb výbojka s vysokou září (Photron, Ltd., Austrálie) zapojena jako výbojka s dutou katodou
Napájecí proud	5,0 mA
Vlnová délka	283,3 nm
Šířka štěrbin	0,5 nm
Software	SavantAA verze 3.02b1 (GBC Scientific Equipment, Austrálie)
Režim měření	plocha píku
Doba měření	110 s

Regulace průtoku nosných plynů byla zajištěna pomocí hmotnostního průtokoměru (Omega Engineering, USA) v případě, že nosným plynem byl argon nebo helium. Regulace průtoku dusíku a vodíku byla řízena hmotnostním průtokoměrem (Cole-Parmer, USA). Kalibrace průtoků byly předem ověřeny.

Teplota DBD atomizátoru byla kontrolována pomocí infračerveného teploměru IR 260-8S (Volcraft, Německo).

4.2.2 Přístroje na PŘF UK

Na tomto pracovišti byl užíván atomový absorpční spektrometr UNICAM 939 (UNICAM, Velká Británie), parametry přístroje jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Tab. 4.2 : Parametry měření na spektrometru UNICAM 939

Zdroj záření	Pb výbojka (Photron, Ltd., Austrálie) s dutou katodou ^a / Pb výbojka (Varian Techtron, Austrálie) s dutou katodou ^b
Napájecí proud	10,0 mA ^a / 12,0 mA ^b
Vlnová délka	217,0 nm
Šířka štěrby	0,5 nm
Software	UNICAM 939/959 AA system (UNICAM, Velká Británie)
Režim měření	plocha píku
Doba měření	100 s

(V průběhu měření došlo k poruše výbojky ^a, která byla nahrazena výbojkou ^b – pro obě výbojky byl nastaven rozdílný napájecí proud dle dané výbojky ^{a/b}).

Regulace průtoku nosných plynů byla zajištěna pomocí hmotnostního průtokoměru (Cole-Parmer, USA). Kalibrace průtoku byla předem ověřena.

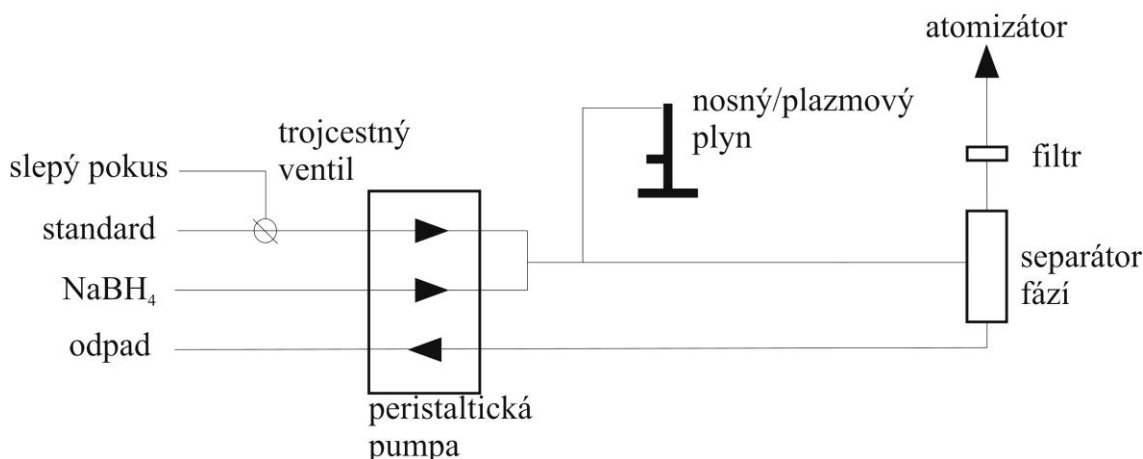
4.3 Generátor hydridů

Experimentální podmínky (koncentrace chemikálií, průtoky redukčního činidla a vzorku) pro generování plumbanu byly převzaty, stejně jako konstrukce generátoru hydridů, z předchozích prací [3] [16] [53]. Bylo prokázáno, že za daných experimentálních podmínek se účinnost generování plumbanu blíží 100 % [16].

Na obou pracovištích i ve spojení s oběma atomizátory bylo využito stejného generátoru hydridů a separátoru fází s nuceným odtahem z křemenného skla. Generátor hydridů v průtokovém uspořádání byl tvořen peristaltickou pumpou (Cole-Parmer, USA).

Roztoky reagensů byly čerpány hadičkami z tygonu o vnitřním průměru (i.d.) 0,51 mm pro redukční činidlo (průtok 1,3 ml/min), 1,02 mm pro roztoky standardu či slepého vzorku (průtok 3,2 ml/min) a 1,85 mm pro odtah kapalně fáze ze separátoru fází do odpadu. Pro smísení kapalin byly použity T-spoje z materiálu PEEK (polyether ether keton). Dále bylo vedení kapalin i plynné fáze realizováno teflonovými hadičkami o vnitřním průměru 1,0 mm. Trojcestný ventil umožňoval zaměňovat tok mezi vzorkem a slepým pokusem. Za separátor fází byl v případě DBD atomizátoru umístěn acetylcelulózový semipermeabilní filtr (Whatman, Velká Británie) o průměru 30 mm a

porozitě 0,45 μm , propustný pouze pro plynnou fázi. V případě QTA atomizátoru byl filtr zařazen jen tehdy, je-li to výslovně uvedeno v textu. Celkové schéma generátoru hydridů je uvedeno na obrázku 4.1.



Obr. 4.1 : Schéma generátoru hydridů, převzato a upraveno [16].

4.4 Atomizátory

V této práci byly použity dva typy atomizátorů – křemenný externě vyhřívaný multiatomizátor (MMQTA) provozovaný v režimu konvenčního atomizátoru (QTA) a plazmový DBD atomizátor. Účelem práce bylo porovnání analytických charakteristik obou atomizátorů ve spojení s totožným generátorem hydridů. Podrobněji byl však v této práci studován plazmový DBD atomizátor, ve kterém bylo nejprve nutné nalézt optimální podmínky atomizace plumbaru a teprve poté určit jeho analytické charakteristiky pro stanovení olova.

4.4.1 Multiatomizátor (MMQTA)

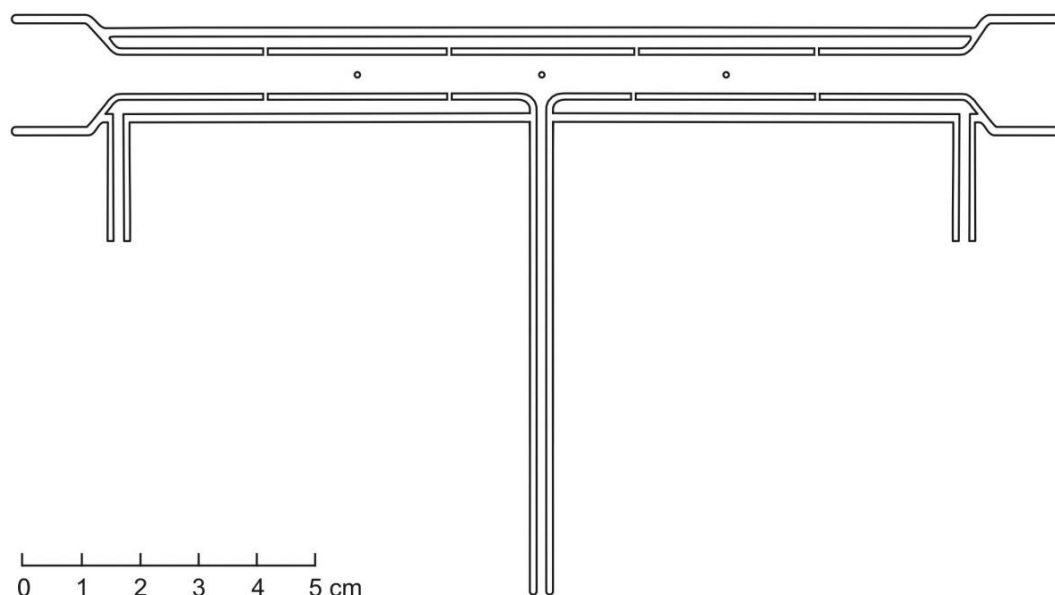
Multiatomizátor používaný v této práci byl popsán již v předchozích studiích [14], [54], [55] a byl zde využíván jako konvenční externě vyhřívaný křemenný atomizátor (QTA), jelikož nebyl do meziplášťového prostoru optického ramene speciálně přiváděn kyslík. Bylo totiž prokázáno, že v případě olova nevede přidavek kyslíku do

multiatomizátoru ke zvýšení citlivosti [53].

Atomizátor je vyrobený z křemenného skla a má klasický tvar písmene T, přičemž jeho dvouplášťové horizontální rameno je dlouhé 150 mm a je nastavené v ose spektrometru. Vnitřní trubice horizontálního ramene o vnitřním průměru 6 mm je perforována rovnoměrně po své délce 14 otvory. Vnější průměr vnější trubice dvouplášťového ramene MMQTA činí 14 mm. Vnější trubice tohoto ramene má na každé straně vstup pro zavedení kyslíku, případně dalších plynů do vnitřního prostoru atomizátoru. Přívodní rameno je dlouhé 100 mm s vnitřním průměrem 2 mm a vnějším průměrem 4 mm. Schéma tohoto MMQTA je uvedeno na obrázku 4.2.

Daný atomizátor byl vyhříván odporově pískou se zpětnou vazbou (AEHT-01, RMI Lázně Bohdaneč) na 900°C.

V případě, že bylo zapotřebí atomizátor vyčistit, což se projevovalo sníženou citlivostí nebo zhoršující se opakovatelností, byly oba konce v horizontálním rameni utěsněny a skrz přívodní rameno byla do celého objemu atomizátoru injekční stříkačkou vpravena směs koncentrovaných HF a HNO₃ v poměru 7:3. Směs se ponechala působit alespoň po dobu 10 min. Poté byla tato směs vylita a atomizátor byl několikrát propláchnut deionizovanou vodou a následně byl ponechán na vzduchu, dokud nebyl zcela vysušen.



Obr. 4.2 : Schéma multiatomizátoru (MMQTA), převzato a upraveno [41].

4.4.2 DBD atomizátor

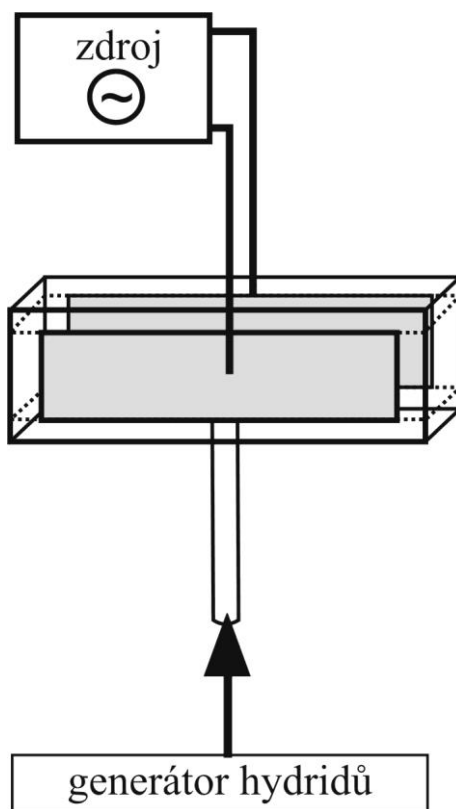
Designová koncepce planárního DBD atomizátoru použitého v této práci vychází z publikace Zhu et al. [42]. Konstrukce vlastního DBD atomizátoru i jeho napájecího zdroje však byla v některých ohledech výrazně změněna. Provedené změny jsou popsány detailně v užitém vzoru [40] a stručně shrnuty níže. Konstrukčně je tento druh plazmového atomizátoru tvořen z výbojové komůrky tvaru písmene T vyrobené z křemenného skla. Ta je složena z přívodního ramene kruhového průřezu o délce 20 mm (vnitřní průměr 2 mm, vnější průměr 4 mm) a optického ramene obdélníkového průřezu pro zajištění dostatečné průchodnosti paprsku spektrometru. Optické rameno má následující rozměry: délka je 75 mm, výška je 15 mm a šířka je 3 mm.

Na širších protilehlých stěnách výbojové komůrky se nacházejí měděné elektrody o délce 50 mm, šířce 12 mm a tloušťce 0,15 mm, na které je přiváděno střídavé napětí s polaritou napětí na elektrodách vzájemně posunutou o polovinu periody. Obě elektrody jsou tak buzeny napětím se vzájemně opačnou polaritou. Tím je zajištěna dvojnásobná intenzita elektrického pole oproti variantě s jednou uzemněnou elektrodou, což usnadňuje zapálení výboje. Kvůli utlumení parazitních výbojů jsou elektrody na vnější straně výbojové komůrky pokryty epoxidovou pryskyřicí. Před mechanickým poškozením je výbojová komůrka chráněna rámečkem z PVC, díky kterému je rovněž usnadněno uchycení DBD atomizátoru do optické osy atomového absorpčního spektrometru. Pod výbojovou komůrkou se nachází ventilátor, který zajišťuje účinné chlazení výbojové komůrky vzduchem. Na obou stranách přesahují konce výbojové komůrky kompaktní rámeček přibližně o 4 mm, což umožňuje snadné nalití či vylití kapalného činidla do optického ramena za účelem čištění atomizátoru či modifikace jeho vnitřního povrchu (viz níže) a je tak zamezeno, aby se činidlo dostalo na citlivé části aparatury.

Kapalná činidla se používají ze dvou důvodů. Za účelem čištění vnitřního povrchu komůrky v případě poklesu citlivosti či zhoršené opakovatelnosti. V tom případě byla použita HNO_3 ředěná deionizovanou vodou 1:2. Optické rameno bylo na jednom konci utěsněno parafilmem a daný roztok byl pomocí automatické pipety opatrně vpraven dovnitř výbojové komůrky druhým koncem optického ramena. Bylo zapotřebí atomizátor držet tak, aby z něj daný roztok nevytekl. Roztok se nechal působit po dobu

10 minut. Potom byla kyselina vylita, atomizátor třikrát opatrně vypláchnut deionizovanou vodou a sušen na vzduchu. Za účelem modifikace byl použit 5% roztok dimethyldichlorsilanu (DMDCS) v toluenu, který se nechal působit po dobu dvou minut za účelem modifikace vnitřního povrchu komůrky. Bylo tak docíleno zvýšení citlivosti. Následně byl roztok vylit a výbojová komůrka byla třikrát promyta čistým toluenem a následně třikrát methanolem. Poté byl DBD atomizátor sušen na vzduchu.

DBD atomizátor je napájený zdrojem skládajícím se z výkonového generátoru s budicí frekvencí cca 25 kHz, kterým je buzen vysokonapěťový transformátor, jenž zajišťuje buzení elektrod DBD atomizátoru. DBD atomizátor i jeho budicí zdroj byly zkonstruovány firmou Lifetech s r.o., Brno. Schéma DBD atomizátoru je znázorněno na obrázku 4.3.



Obr. 4.3 : Schéma DBD atomizátoru, převzato z [41].

4.5 Pracovní postup

Vygenerovaný plumban byl v režimu přímého přenosu společně se vzniklým vodíkem unášen nosným plynem do atomizátoru, kde byl atomizován. Není-li uvedeno v textu jinak, bylo do aparatury zaváděno $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar jako nosného plynu pro QTA, resp. $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar pro DBD. V DBD slouží Ar zároveň jako plazmový plyn. Do vnějšího pláště multiatomizátoru vyhřátého na atomizační teplotu 900°C nebyl přiváděn pomocným kanálem žádný plyn. Pro měření s DBD atomizátorem byl nastaven výkon na 22 W, není-li uvedeno v textu jinak. Po zapnutí peristaltické pumpy byl nasáván slepý vzorek a nastavením vhodné frekvence zažehnuto argon-vodíkové plazma. Po celou dobu měření byla zapnuta peristaltická pumpa, v DBD hořelo plazma a QTA byl vyhřátý na teplotu atomizace 900°C . Peristaltická pumpa byla zkalibrována tak, aby bylo vždy čerpáno $3,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ standardu (vzorku) či slepého vzorku a zároveň $1,3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ redukčního činidla.

Signál byl integrován po dobu 110 s (AV ČR), na PřF UK pouze po dobu 100 s, jelikož zde se jednalo o maximální možné nastavení čtecí doby spektrometru. Hydrid analytu byl ze standardu generován po dobu 30 s. Následně byl přepnut trojcestný ventil (obrázek 4.1) a byl čerpán roztok slepého pokusu až do konce integrační doby za účelem propláchnutí separátoru fází, případně do doby, než signál klesl na základní linii.

Měření byla prováděna v 5-15 replikátech dle situace, aby bylo možné výsledky statisticky zpracovat (viz kapitola 4.6).

K vyhodnocování posloužily plochy píků, i když byly vždy zaznamenány i jejich výšky. Chybové úsečky vyjadřují směrodatné odchylky z daných měření.

4.6 Statistické zpracování výsledků

Každé měření bylo provedeno minimálně 5 krát. Z naměřených ploch píků byl získán aritmetický průměr z dané sady měření. Výrazně odlehlé hodnoty byly vyloučeny a případně nahrazeny hodnotou z dodatečného měření.

Aritmetický průměr - \bar{x} byl získán z následujícího vzorce: (4.1)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

kde \bar{x} je aritmetický průměr, n je počet provedených měření a x_i vyjadřuje hodnotu i -tého měření.

Do grafu byly vyneseny hodnoty získané z výpočtu pro aritmetický průměr a všechny hodnoty byly doplněny o chybové úsečky získané jako směrodatná odchylka z dané sady naměřených hodnot.

Směrodatná odchylka – s byla získána ze vzorce: (4.2)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

kde s je směrodatná odchylka souboru měření, n značí počet provedených měření, x_i vyjadřuje hodnotu i -tého měření a \bar{x} vyjadřuje aritmetický průměr.

U obou typů atomizátoru byly vypočítány hodnoty meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) pro vzájemné porovnání analytických charakteristik.

Mez detekce – LOD odpovídá koncentraci analytu, pro kterou je signál statisticky významně odlišný od šumu. Lze jej získat ze vzorce:

$$LOD = \frac{3 \cdot s(\text{blank})}{k}$$

kde LOD značí mez detekce, $s(\text{blank})$ odpovídá směrodatné odchylce z 10-ti naměřených hodnot slepého pokusu a k značí směrnici kalibrační přímky.

Mez stanovitelnosti – LOQ odpovídá nejnižší koncentraci analytu ve vzorku, která je stanovitelná s dostatečnou správností a přesností. Lze ji získat ze vzorce:

$$LOQ = \frac{10 \cdot s(\text{blank})}{k}$$

kde LOQ značí mez stanovitelnosti, $s(\text{blank})$ odpovídá směrodatné odchylce z 10-ti naměřených hodnot slepého pokusu a k značí směrnici kalibrační přímky.

5. Výsledky a diskuze

Nejprve byly provedeny předběžné experimenty, které určily podmínky pro další optimalizaci atomizace plumbanu v QTA i DBD atomizátorech. Podmínky atomizace v QTA, stejně jako experimentální podmínky generování plumbanu vycházejí z literatury [3] [16] [53]. Již dříve bylo prokázáno, že za experimentálních podmínek použitých i v této práci pro generování plumbanu dochází ke konverzi olova na jeho hydrid s účinností blíží se 100 %. Na podkladě literární rešerše byl vybrán jako ideální nosný plyn argon a optimální atomizační teplota 900 °C. V DBD atomizátoru byla provedena obsáhlejší optimalizační studie, jelikož šlo o nový atomizátor, zatímco QTA sloužil pouze jako referenční atomizátor, u kterého jsou ideální podmínky již známy.

5.1 Předběžné experimenty

Předběžné experimenty zahrnovaly studie vlivu zařazení semipermeabilního filtru z acetylcelulózy o porositě 0,45 µm do systému mezi separátor fází a atomizátor. Vliv filtru byl ověřen v obou atomizátorech. Druhou otázkou byla volba optimální vlnové délky pro stanovení olova pomocí HG-AAS.

5.1.1 Vliv filtru

Některé zdroje uvádějí, že je výhodné do DBD atomizátoru zavádět těkavé sloučeniny v plynné fázi s odloučením vodní páry či drobných kapiček aerosolu, které mohou vznikat v generátoru hydridů a separátoru fází. Plazma v DBD atomizátorech může být totiž díky svému malému výkonu nadměrně zatěžováno přísunem drobných kapiček. Energie plazmatu potřebná pro atomizaci hydridu analytu je místo toho spotřebovávána na odpaření těchto kapek, navíc může docházet k nestabilitě plazmatu. K sušení plynné fáze a odlučování aerosolu mohou být využívány různé přístupy (sušicí patrony, kryogenní vymrazování či membránové filtry). Použitelnost těchto přístupů je individuální a záleží na studovaném analytu, každopádně je zapotřebí vyloučit nebo aspoň minimalizovat ztráty analytu na použitém sušicím zařízení. V případě atomizace arsanu v DBD atomizátoru bylo prokázáno, že zařazením sušicí patrony s náplní pevného NaOH došlo ke zvýšení signálu arsenu v DBD atomizátoru asi o 30 % a navíc

došlo ke zlepšení tvaru signálu a poměru signál/šum [56] [57]. Vliv zařazení stejného sušícího zařízení před vyhřívaný křemenný atomizátor nebyl ve stejné práci prokázán jako signifikantní. Předpokládá se, že křemenné atomizátory nejsou díky vysoké atomizační teplotě (900 °C) zatíženy aerosolem, neboť drobné kapičky se v těchto atomizátorech bez problému odpaří. Při stanovení bismutu v totožném systému s atomizací hydridu bismutu v DBD atomizátoru zařazený membránový filtr o porozitě 0,45 µm neměl výrazný vliv na tvar signálu, pouze snižoval plochu píku přibližně o 12 % [38].

Za účelem zjištění vlivu aerosolu na atomizaci plumbanu v QTA a DBD atomizátorech byl mezi separátor fází a atomizátor zařazen acetylcelulózový semipermeabilní filtr (Whatman, Velká Británie) o průměru 30 mm a porozitě 0,45 µm (viz kapitola 4.3 Generátor hydridů).

Zatímco v QTA bylo zjištěno, že použitý filtr má negativní vliv na velikost signálu a bylo s ním dosaženo nižší citlivosti, v DBD atomizátoru nebyl vliv filtru na citlivost významný, avšak zařazení filtru mělo zásadní pozitivní vliv na dlouhodobou stabilitu signálu v čase a zlepšenou opakovatelnost měření.

Při použití filtru v systému s QTA atomizátorem dochází k výraznému snížení citlivosti - o více než 50 %. Proto nebyl filtr při měření v QTA dále využíván. Lze předpokládat, že kromě plynného plumbanu je část analytu nesená i ve formě drobných kapek. Určitá frakce olova tak vlastně může být do atomizátoru zmlžována ve formě jemného spreje. Reakce mezi roztokem standardu a redukčním činidlem v separátoru fází je poměrně bouřlivá, proto se toto vysvětlení zdá být poměrně logické. Pokud se tento sprej dostane do vyhřívaného křemenného atomizátoru, je odpařen a frakce olova na něm nesená je atomizována a detegována. V případě zařazení filtru do systému není aerosol do atomizátoru transportován a tím je na filtru zachycena i frakce analytu nesená na tomto aerosolu.

Oproti tomu zařazení tohoto filtru před DBD atomizátor zlepšovalo stabilitu a opakovatelnost signálu, aniž by filtr nějak zásadně měnil plochu píku olova. Tento fakt lze vysvětlit tím, že frakce olova nesená do atomizátoru ve formě kapek nemůže být v plazmatu atomizována, jelikož DBD atomizátor je schopen atomizovat pouze plynný plumban. Pro plochu signálu je tedy naprosto irelevantní, jestli se frakce olova nesená spolu se sprejem do DBD atomizátoru dostane, nebo ne. Jakmile byl použit DBD

atomizátor bez zavedení filtru, docházelo k postupnému snižování signálu v čase, zatímco při použití filtru byl signál dlouhodobě konstantní a navíc zařazení filtru umožňovalo snížit směrodatnou odchylku přibližně 4-5 krát. Toto pozorování lze vysvětlit tak, že bez zařazeného filtru dochází k postupné kumulaci spreje ve vnitřním prostoru DBD atomizátoru, což narušuje stabilitu plazmatu a snižuje účinnost atomizace plumbanu v DBD plazmatu. Dochází pravděpodobně ke snížení energie plazmatu dostupné pro atomizaci plumbanu a modifikaci vnitřních stěn vedoucí k rychlejšímu zániku volných atomů, apod. Z těchto důvodů byl filtr v systému s DBD využíván ve všech dalších experimentech.

Role filtru i poměr frakcí olova transportovaných do atomizátoru jako a) plynný plumban a b) jako aerosol by si zasloužily detailnější studii, která však přesahuje rámec této bakalářské práce.

5.1.2 Vliv použité vlnové délky

Dle literatury je olovo možné detegovat na dvou různých vlnových délkách. První možností je nejvíce citlivá čára 217,0 nm, která poskytuje až 2,5 krát lepší citlivost v porovnání s čarou 283,3 nm. Přesto tato méně citlivá čára poskytuje několik výhod. Těmi hlavními jsou širší lineární pracovní rozsah, nižší absorpce pozadí a často také lepší poměr signál/šum [32].

Experimenty byly provedeny na dvou různých atomových absorpčních spektrometrech (viz kapitola 4.2 Přístroje). Na spektrometru SavantAA GBC používaném na AV ČR bylo při měření na vlnové délce 283,3 nm dosaženo nejen lepšího poměru signál-šum, ale překvapivě i vyšší citlivosti. Na spektrometru UNICAM 939 používaném na PřF UK bylo v souladu s literaturou dosaženo vyšší citlivosti na vlnové délce 217,0 nm. Porovnání výsledků naměřených na obou vlnových délkách v obou atomizátorech na PřF UK zobrazuje tabulka 5.1.

Tab. 5.1 : Porovnání dvou vlnových délek v QTA a DBD atomizátorech, měřeno na spektrometru UNICAM 939; Podmínky měření: *QTA* – atomizační teplota 900 °C, bez filtru, 100 cm³ min⁻¹ Ar jako nosný plyn, 10 ng cm⁻³ Pb; *DBD* – výkon zdroje: 22 W, s filtrem, 175 cm³ min⁻¹ Ar, 100 ng cm⁻³ Pb.

Vlnová délka (nm)	Typ atomizátoru					
	<i>QTA</i>			<i>DBD</i>		
	Plocha píku (s)	SD (s)	Citlivost (s ng ⁻¹)	Plocha píku (s)	SD (s)	Citlivost (s ng ⁻¹)
217,0	3,24	0,16	0,20	4,71	0,23	0,030
283,3	1,45	0,08	0,09	2,25	0,07	0,014

Při experimentech na AV ČR byla proto používána vlnová délka 283,3 nm, zatímco na PřF UK byla používána vlnová délka 217,0 nm. Drtivá většina experimentů byla provedena při vlnové délce 217,0 nm na PřF UK. Pouze vliv plazmových plynů (viz kapitola 5.3.3), který byl studován na AVČR, byl studován při vlnové délce 283,3 nm. Hledat důvody, proč se optimální vlnová délka pro stanovení olova mezi dvěma atomovými absorpčními spektrometry používanými na dvou různých pracovištích liší, by přesahovalo rámec této bakalářské práce. Pro interpretaci výsledků obsažených v této práci to není relevantní, neboť během optimalizací byly hledány podmínky, při kterých bylo dosaženo maximálního signálu za daného experimentálního nastavení spektrometru.

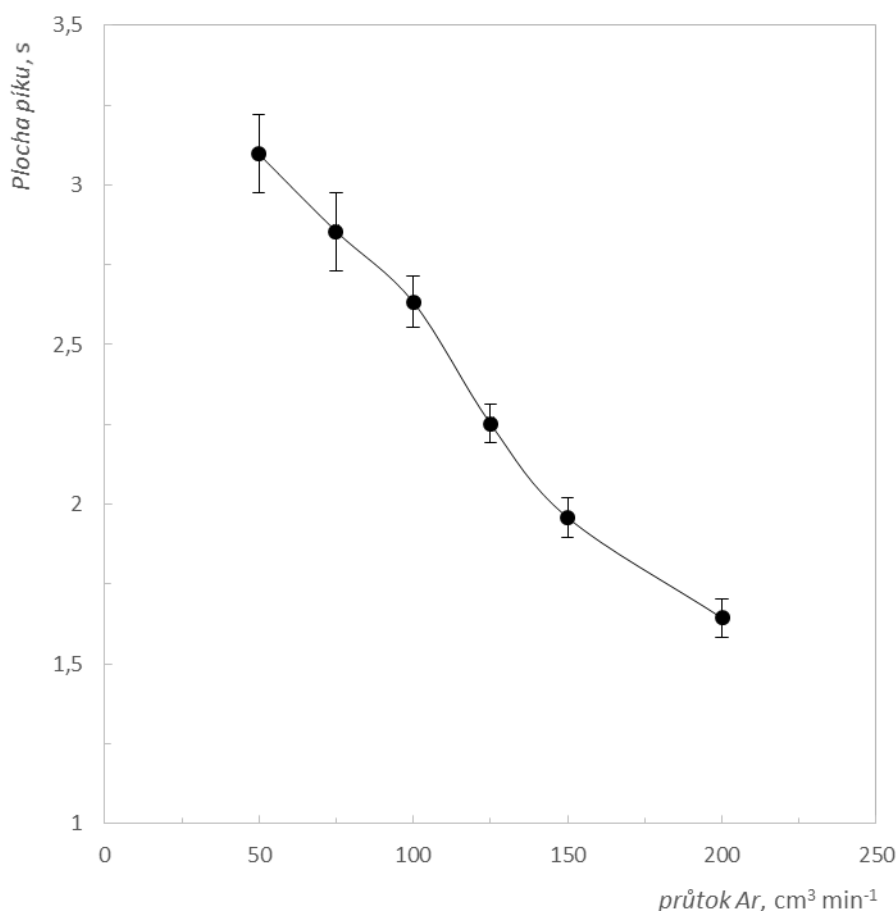
5.2 Měření v QTA

5.2.1 Vliv průtoku nosného plynu

Důležitým parametrem při optimalizaci podmínek atomizace hydridů je vliv průtoku nosného plynu, většinou argonu. Přestože optimální hodnota průtoku argonu pro atomizaci plumbanu v QTA byla již dříve nalezena [53], rozhodli jsme se ji ověřit.

Teoreticky při nižších průtocích dochází k menšímu naředění volných atomů a je tak dosahováno vyšší citlivosti. Závislost plochy píku olova na průtoku nosného plynu argonu znázorňuje graf na obrázku 5.1.

Závislost naznačuje, že při vyšších průtocích skutečně dochází k výraznému naředění volných atomů nosným plynem, což zapříčiňuje pokles citlivosti. Na druhou stranu při nižších průtocích Ar docházelo k výraznému chvostování píků, což mělo za následek horší opakovatelnost měření. Při nejvyšších průtocích měly píky symetrický tvar, ale docházelo k již zmiňované ztrátě citlivosti. Jako optimální hodnota průtoku pro další experimenty prováděné v QTA byla vybrána hodnota $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar, která představovala ideální kompromis mezi tvarem píku a dosahovanou citlivostí.



Obr. 5.1 : Graf závislosti plochy píku na průtoku argonu jako nosného plynu v QTA
(Standard: 10 ng cm^{-3} olova, atomizační teplota: $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, bez filtru)

5.2.2 Kalibrační přímka v QTA

Dalším experimentem provedeným v QTA atomizátoru bylo proměření kalibrační závislosti. Kalibrační závislost byla proměřena v rozmezí od 1 do 30 ng cm⁻³ Pb a byly z ní vypočteny analytické charakteristiky, jež jsou shrnuty v tabulce 5.2. Hodnota meze detekce 0,59 ng cm⁻³ Pb nalezená v této práci je ve velmi dobré shodě s hodnotou nalezenou pro stejné uspořádání aparatury ve stejné laboratoři v roce 2012, kdy detekční limit činil 0,66 ng cm⁻³ Pb [53], což svědčí o velmi dobré dlouhodobé reprodukovatelnosti výsledků. Přesnost a správnost stanovení olova technikou HG-QTA-AAS byla ověřena pomocí certifikovaného referenčního materiálu. Jak je patrné z tabulky 5.2, stanovená hodnota koncentrace olova v certifikovaném referenčním materiálu se statisticky neliší od hodnoty certifikované.

Tab. 5.2 : Analytické charakteristiky stanovení olova s atomizací v QTA. Podmínky měření: atomizační teplota 900 °C; průtok argonu 100 cm³ min; bez filtru.

Směrnice přímky (cm³ ng⁻¹)	0,31
LOD (ng cm⁻³)	0,59
LOQ (ng cm⁻³)	1,97
Citlivost (s ng⁻¹)	0,22
CRM NIST 1643e (ng cm⁻³)	
Nalezená hodnota	19,51 ± 0,04
Certifikovaná hodnota	19,63 ± 0,21

5.3 Měření v DBD atomizátoru

Optimalizace podmínek atomizace hydridu olova v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou byla hlavním předmětem studie této bakalářské práce. Optimální podmínky atomizace plumbanu v DBD atomizátoru s AAS detekcí nebyly doposud v literatuře popsány.

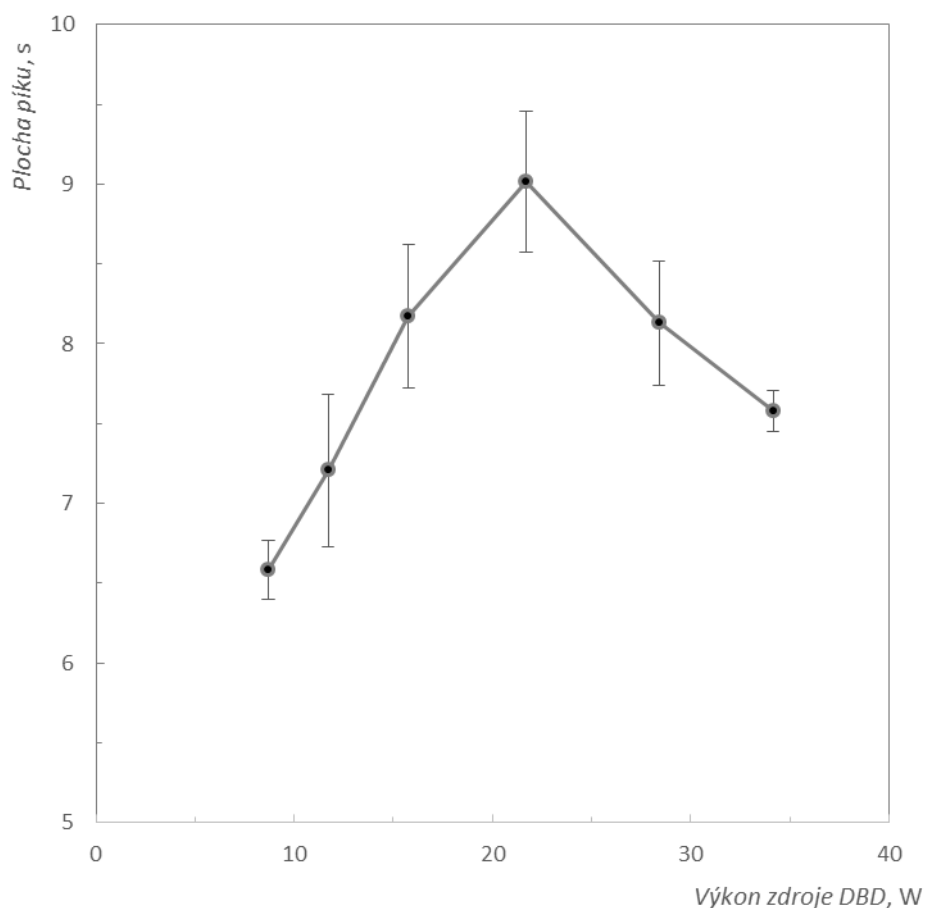
Experimenty byly zaměřeny na optimalizaci následujících parametrů: průtok a typ plazmového (nosného) plynu, výkon DBD zdroje a vliv modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru. V neposlední řadě byly porovnány 2 různé kusy DBD atomizátorů tak, aby mohla být odhadnuta reprodukovatelnost měření při záměně atomizátoru. Na závěr byly proměřeny kalibrační závislosti v modifikovaném a nemodifikovaném DBD

atomizátoru za optimálních podmínek atomizace a byly vypočteny analytické charakteristiky stanovení olova technikou HG-DBD-AAS.

5.3.1 Vliv výkonu

Vliv výkonu DBD byl proměřován v rozmezí od 8,5 W do 34 W při průtoku $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu a se zařazeným filtrem mezi generátor a atomizátor. Při hodnotách výkonu nižších než 8,5 W bylo plazma velmi nestabilní. V případě velmi nízkých hodnot výkonu nešlo ani zažehnout, proto nebyly hodnoty výkonu pod 8,5 W studovány. Na druhou stranu při příliš vysokých výkonech (přibližně nad 35 W) dochází k nadměrnému zahřívání atomizátoru, které může vést až k jeho nevratnému poškození.

Průběh závislosti odezvy v podobě plochy píku Pb na hodnotě nastaveného výkonu DBD atomizátoru znázorňuje graf na obrázku 5.2.



Obr. 5.2 : Graf závislost plochy píku na výkonu DBD

(standard: 100 ng cm^{-3} olova, průtok $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar, s filtrem)

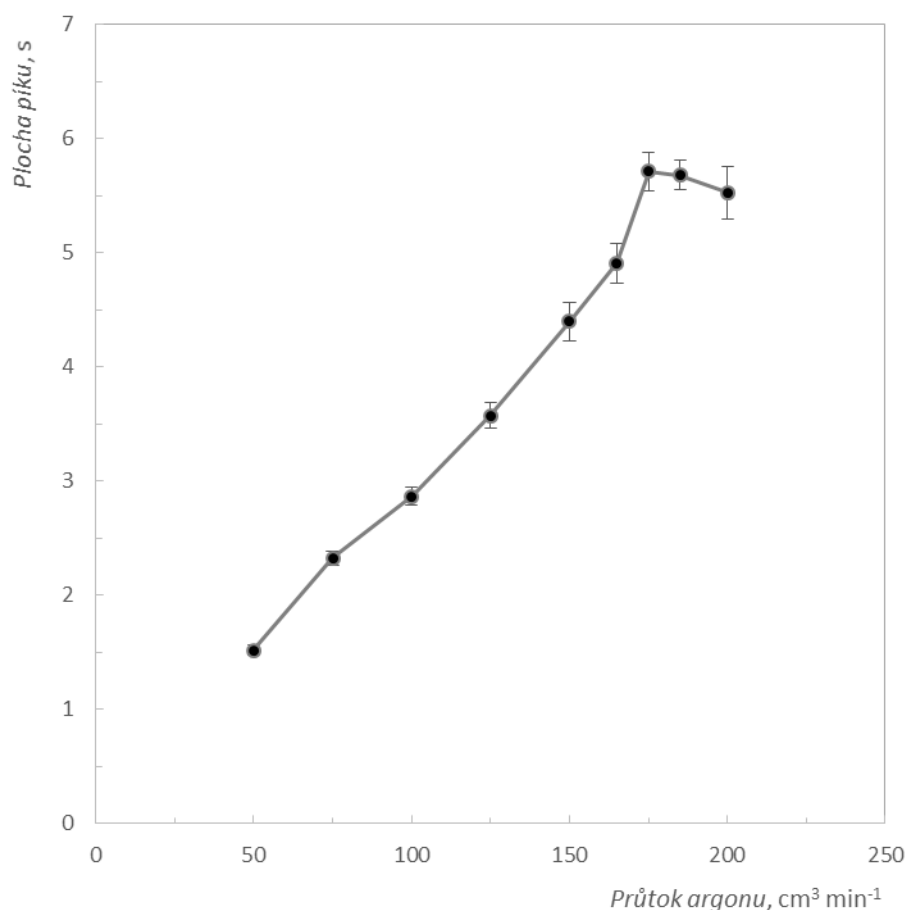
Z tohoto grafu je patrný trend postupného narůstání signálu s rostoucím výkonem DBD zdroje, okolo hodnoty výkonu 22 W je dosaženo maxima, přičemž signál od dané hodnoty začíná opět klesat. Jako optimální výkon bylo zvoleno 22 W, což odpovídá nejvyšší citlivosti a zároveň plazma bylo při daném výkonu stabilní, na rozdíl od příliš nízkých nebo příliš vysokých hodnot. Závislost plochy píku na výkonu DBD zdroje není příliš robustní, neboť vykazuje poměrně ostré maximum kolem hodnoty 22 W, se strmým poklesem signálu na obě strany od optimální hodnoty. Z toho lze usuzovat, že i drobná odchylka od nastavené optimální hodnoty bude mít za následek velkou změnu v ploše měřeného signálu, což povede ke zhoršené opakovatelnosti měření. V případě stanovení Bi, Se a As technikou HG-DBD-AAS vykazovala závislost plochy píku na vloženém výkonu poměrně široké plato [38] [41] [56] [57], což je samozřejmě výhodnější pro dosažení robustnosti metody.

5.3.2 Vliv průtoku plazmového plynu

V plazmových atomizátorech s dielektrickou bariérou má přiváděný plyn, v našem případě argon, dvojí funkci. V první řadě plní roli nosného plynu, který odvádí plynný hydrid ze separátoru fází do atomizátoru. Druhou, neméně důležitou funkcí argonu je jeho role plazmového plynu, kdy slouží jako výbojový plyn podporující hoření plazmatu. Je třeba zdůraznit, že plazma však není čistě argonové, ale jde o směs argon-vodík, jelikož vodík se do DBD atomizátoru dostává společně s plumbanem z generátoru, kde vzniká jako rozkladný produkt NaBH_4 . Průběh závislosti signálu olova na průtoku argonu znázorňuje graf na obrázku 5.3. Vliv průtoku Ar na signál byl proměřen v rozmezí od 50 do 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ a z grafu na obrázku 5.3 je patrné, že odezva s rostoucím průtokem strmě stoupala až do 175 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, což byla hodnota, která byla vybrána jako optimální pro další experimenty.

Teoreticky s vyššími průtoky dochází k rychlejšímu transportu volných atomů mimo optickou osu spektrometru a tím ke snížení citlivosti metody, jak již bylo diskutováno výše v kapitole 5.2.1. Na druhou stranu vyšší průtoky nosného (plazmového) plynu způsobují snížení frakce vodíku v plazmatu. To má pozitivní vliv na odezvu, jelikož signál naměřený čistě ve vodíkovém plazmatu byl nižší než ten v argon-vodíkovém plazmatu, jak je podrobně diskutováno v kapitole 5.3.3 zabývající se vlivem typu plazmového plynu na signál olova v DBD. Kromě prostého transportu volných atomů

plazmovým plynem mimo optickou osu spektrometru může docházet i k zániku volných atomů v prostoru atomizátoru např. reakcemi s vnitřní stěnou atomizátoru. Pravděpodobnost kontaktu volného atomu analytu se stěnou atomizátoru a tím i pravděpodobnost jeho zániku klesá s rostoucím průtokem plazmového plynu.

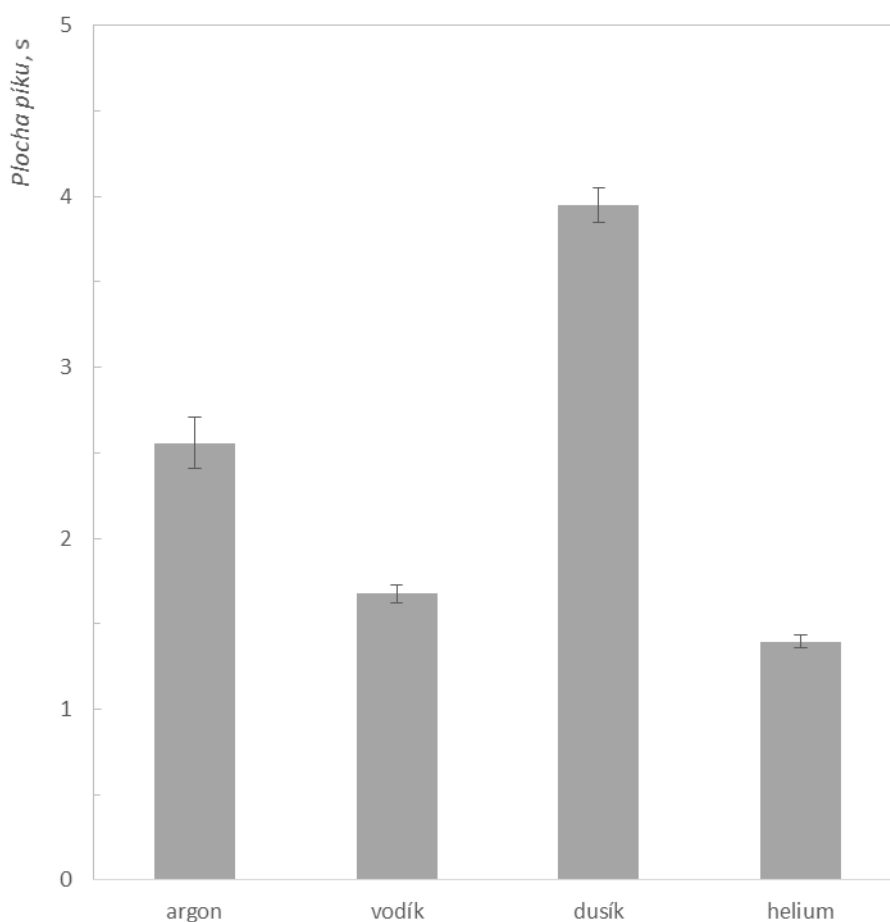


Obr. 5.3 : Graf závislosti plochy píku na průtoku argonu v DBD
(standard: 100 ng cm^{-3} olova, výkon DBD zdroje: 22 W , s filtrem)

5.3.3 Vliv typu plazmového plynu

Předmětem této studie bylo srovnání pozorovaného signálu (plocha píku) v různých plazmových plynech. Testovanými plazmovými plyny byly argon, vodík, dusík, helium a vzduch. K atomizaci plumbaru docházelo za optimálních podmínek průtoku a výkonu stanovených pro argon (viz kapitola 5.3.1 a 5.3.2), tedy při průtoku $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

plazmového plynu, výkonu DBD zdroje 22 W a se zařazením filtru mezi separátor fází a atomizátor. Optimalizace podmínek (výkon, průtok) nebyla provedena pro každý plyn zvlášť, což by přesahovalo rámec této práce. Podobně bylo postupováno i v předchozích studiích zabývajících se As, Se a Bi jako modelovými analyty [56] [41] [38]. Pořadí plazmových plynů podle klesající citlivosti: $\text{Ar} \sim \text{N}_2 > \text{He} \sim \text{H}_2 \gg$ vzduch (nulový signál), bylo ve všech předchozích pracích stejné a v podstatě nezávislé na studovaném prvku. Ve všech plazmových plynech byl proměřen signál olova minimálně v deseti replikátech, aby bylo možné odhadnout stabilitu a opakovatelnost měření. Vliv jednotlivých plazmových plynů na signál olova je znázorněn v grafu na obrázku 5.4.



Obr. 5.4 : Vliv plazmových plynů na plochu píku v DBD při průtoku $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
(standard: 100 ng cm^{-3} olova, výkon DBD zdroje: 21,7 W, s filtrem)

Nejlépeších výsledků bylo dosaženo za použití dusíku jako plazmového plynu. Ve výsledku se dusík jeví jako velmi perspektivní plazmový plyn ve spojení s atomizací

plumbanu. Vodík i helium tvořily velmi stabilní plazma, avšak citlivost v těchto plynech je zhruba 2,5-krát nižší než v dusíku, což je činí nevhodnými pro rutinní atomizaci plumbanu. Signál olova s použitím vzduchu jako plazmového plynu nebyl v DBD vůbec pozorován, což je ve shodě s pozorováními učiněnými i pro další prvky. Signály v plazmovém plynu argonu byly asi 1,5-krát nižší než signály s použitím dusíku. Jako optimální plazmový plyn, který byl užíván i v dalších experimentech byl vybrán argon. Ačkoli citlivost v argonu byla nižší než v dusíku, rozhodli jsme se pro Ar, jelikož většina studií atomizace hydridotvorných prvků (As, Bi, Se, Sb) v DBD provedených dříve využívala jako plazmový plyn právě argon. Z hlediska porovnatelnosti výsledků se proto jeví výhodnější použití argonu než dusíku jako plazmového plynu. Nicméně do budoucna by bylo jistě velmi vhodné provést analogickou podrobnou optimalizaci průtoku plazmového plynu a výkonu DBD zdroje tak, jak byla provedena v této práci pro argon, i pro dusík jako plazmový plyn. Podle dosažených výsledků by pak bylo zajímavé provést stanovení analytických charakteristik DBD atomizátoru provozovaného s plazmovým plynem dusíkem za optimálních podmínek a tyto charakteristiky srovnat s těmi dosaženými v této práci v DBD s argonem.

5.3.4 Porovnání dvou kusů DBD

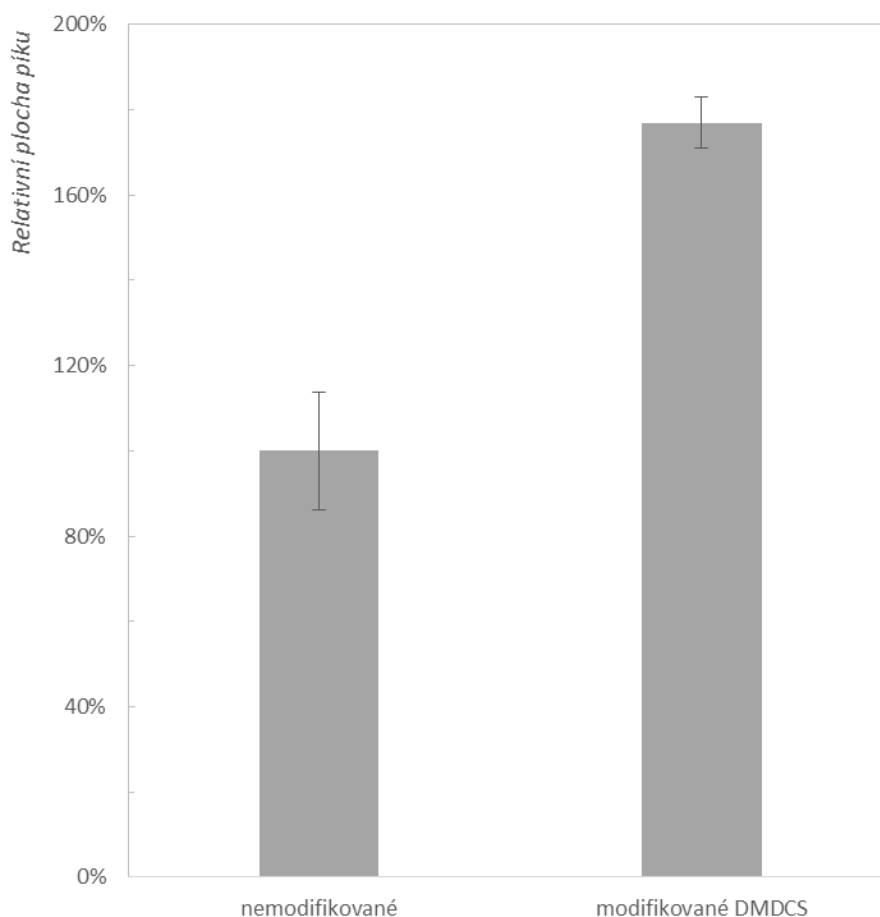
Opakovatelnost výsledků byla ověřena pomocí dvou různých kusů DBD. Experiment byl proveden se dvěma zcela totožně konstrukčně řešenými plazmovými atomizátory s dielektrickou bariérou. Před proměřením byly oba DBD atomizátory důkladně vyčištěny (kapitola 4.4.2) a vysušeny. Měření byla provedena za optimálních podmínek atomizace, kdy byl do obou atomizátorů přiváděn argon o průtoku $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ při výkonu zdroje DBD 22 W a se zařazeným filtrem mezi generátorem a atomizátorem. V prvním kuse DBD byla s použitím standardu o koncentraci 100 ng cm^{-3} olova naměřena plocha píku $1,38 \pm 0,19 \text{ s}$ ($n = 8$), zatímco v druhém kuse naměřená plocha píku pro totožný standard činila $0,95 \pm 0,16 \text{ s}$ ($n = 10$). Rozdíl mezi signály v těchto dvou DBD atomizátorech činí v případě olova více než 30 %, v totožném experimentu činil v případě Se a As jako analytů rozdíl méně než 10 % [41] [56]. Důvodem dosažení horších výsledků v případě olova může být celkově nižší robustnost techniky HG-DBD-AAS pro stanovení olova než pro stanovení As a Se, např. již samo nastavení optimální

hodnoty výkonu DBD atomizátoru je v případě olova málo robustní, jak již bylo diskutováno v kapitole 5.3.1. I tak lze konstatovat, že opakovatelnost měření v různých kusech DBD je i v případě stanovení olova uspokojivá a použitelná pro analytické účely. V případě konvenčních QTA atomizátorů používaných rutinně v AAS literatura udává rozdíly v citlivosti mezi stejně konstruovanými kusy QTA atomizátorů až 30 % [32].

5.3.5 Vliv modifikace vnitřního povrchu

Modifikace vnitřního povrchu výbojové komůrky DBD byla provedena pomocí dimethyldichlorsilanu (DMDCS) postupem uvedeným v kapitole 4.4.2. U různých hydridotvorných prvků byl zjištěn rozdílný vliv modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru pomocí DMDCS na citlivost v totožném systému HG-DBD-AAS. Například při stanovení Bi měla modifikace DMDCS pozitivní vliv, jelikož pomohla zvýšit signál 2-4 krát [38]. V případě Se [41] a As [56] naopak nebyl pozorován výrazný vliv modifikace na stanovení těchto prvků v DBD. Vliv na stanovení olova byl studován v této práci.

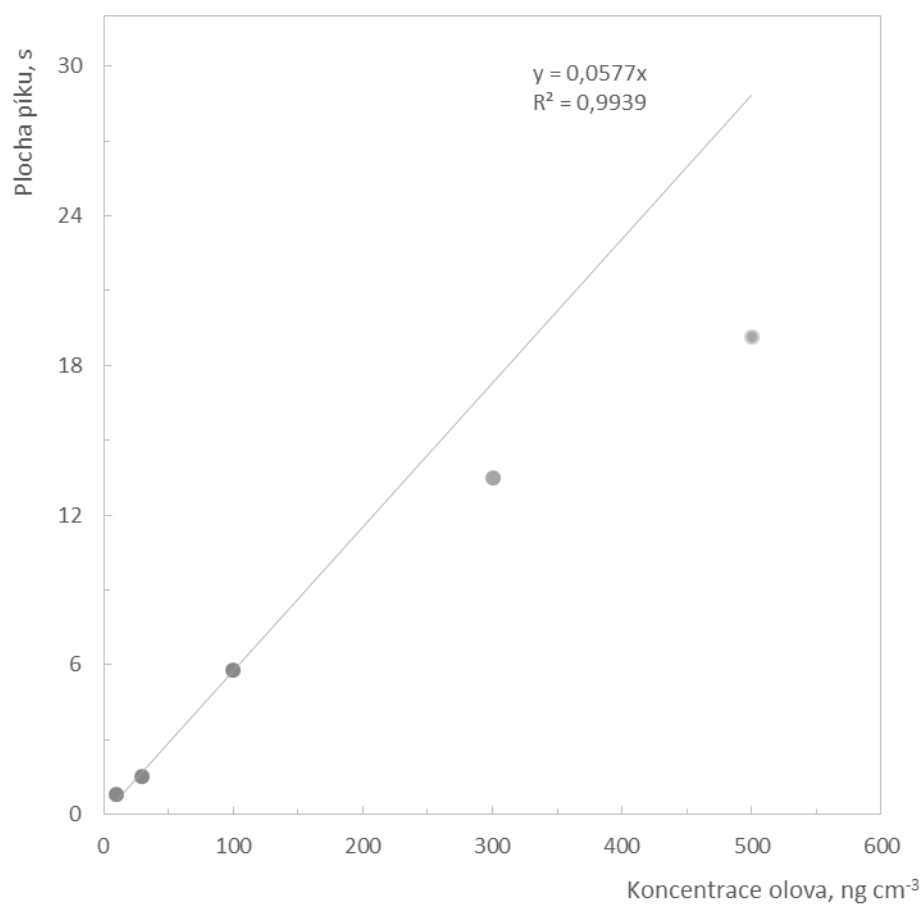
Experiment byl proveden za optimálních podmínek průtoku argonu a výkonu zdroje DBD, mezi generátor a atomizátor byl vložen filtr. Vycházelo se z předpokladu, že optimální podmínky atomizace (výkon DBD zdroje, typ plazmového plynu a jeho průtok) v modifikovaném a nemodifikovaném kuse zůstanou stejné, což bylo detailně dokázáno s použitím Bi jako analytu [38]. Graf na obrázku číslo 5.5 znázorňuje vliv modifikace na signál olova. K porovnání byl využit totožný kus DBD. Další kus DBD atomizátoru byl použit jako referenční a sloužil ke kontrole stability signálu v průběhu měřicího dne, kdy byl studován vliv modifikace. Při stanovení olova měla modifikace povrchu pozitivní vliv, když po modifikaci DBD pomocí DMDCS došlo ke zvýšení signálu přibližně o 80 % v porovnání s nemodifikovaným povrchem. Zároveň došlo i k mírnému poklesu směrodatné odchylky měření. Modifikace (pasivace) vnitřního povrchu DBD atomizátoru má jednoznačně pozitivní vliv na atomizaci plumbanu v DBD atomizátoru. Proto byla tato modifikace používána i v dalších experimentech. Vliv modifikace vnitřního povrchu na citlivost stanovení je podrobně ukázán v následujících kapitolách 5.3.6 a 5.3.7.



Obr. 5.5 : Vliv modifikace vnitřního povrchu DBD na relativní plochu píku
(standard: 100 ng cm^{-3} olova, průtok $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$, výkon DBD zdroje: 22 W ,
s filtrem)

5.3.6 Kalibrační přímka v nemodifikovaném DBD

Za účelem zjistit analytické charakteristiky nemodifikovaného DBD atomizátoru byla v daném atomizátoru proměřena kalibrační závislost v rozsahu koncentrací Pb standardu od 10 do 500 ng cm^{-3} . Kalibrační křivka je znázorněna v grafu na obrázku číslo 5.6. Kalibrační křivka je lineární do koncentrace 100 ng cm^{-3} Pb, při vyšších hodnotách koncentrace již dochází k jejímu výraznému zakřivení. Analytické charakteristiky nemodifikovaného DBD atomizátoru jsou shrnuty v tabulce 5.3.



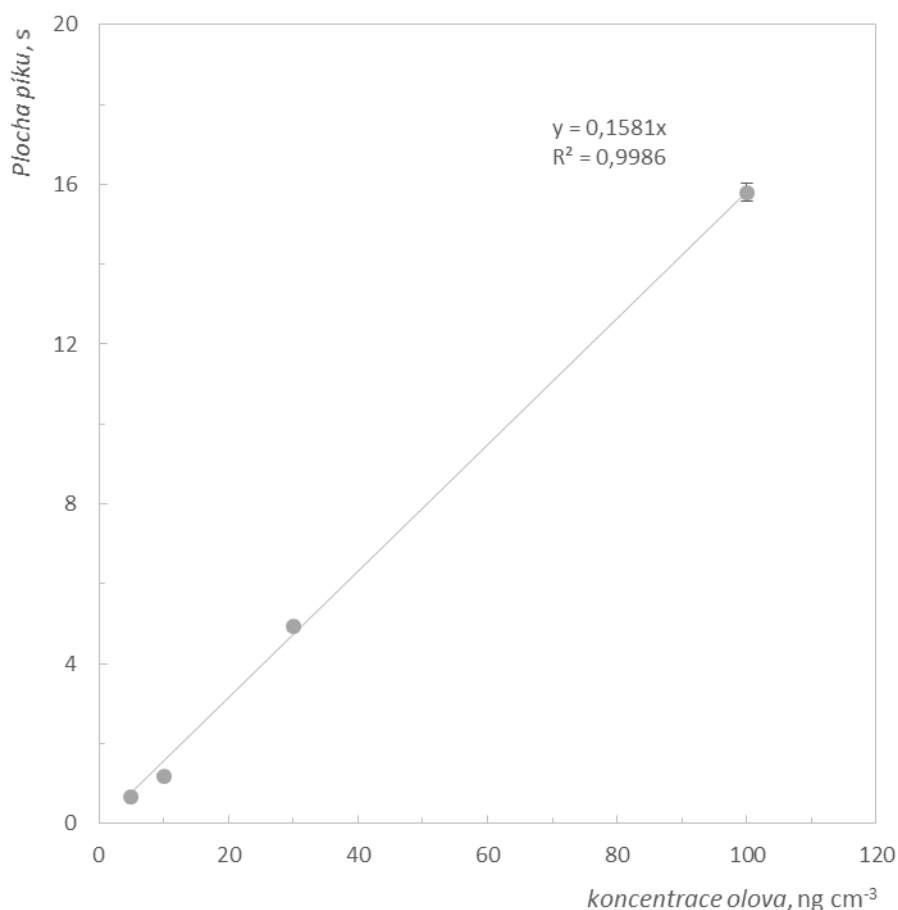
Obr. 5.6 : Kalibrační závislost pro stanovení Pb v nemodifikovaném DBD
(průtok $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar, výkon DBD zdroje: 22 W, s filtrem)

Tab. 5.3 : Analytické charakteristiky stanovení olova s atomizací v nemodifikovaném DBD atomizátoru. Podmínky měření: výkon DBD zdroje 22 W; průtok argonu $175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; s filtrem.

Směrnice přímky ($\text{cm}^3 \text{ ng}^{-1}$)	0,058
LOD (ng cm^{-3})	7,59
LOQ (ng cm^{-3})	25,30
Citlivost (s ng^{-1})	0,05

5.3.7 Kalibrační přímka v modifikovaném DBD

Za účelem zjistit analytické charakteristiky DBD atomizátoru modifikovaného pomocí DMDCS byla v daném atomizátoru proměřena kalibrační závislost v rozmezí od 5 do 100 ng cm⁻³. Ta je znázorněna v grafu na obrázku číslo 5.7. Analytické charakteristiky modifikovaného DBD jsou uvedeny v tabulce 5.4.



Obr. 5.7 : Kalibrační závislost pro stanovení Pb v modifikovaném DBD

(průtok 175 cm³ min⁻¹ Ar, výkon DBD zdroje: 22 W, s filtrem)

Při srovnání tabulky 5.3 s tabulkou 5.4 je patrné, že modifikace vnitřního povrchu výbojové komůrky DBD pomocní DMDCS při stanovení olova je skutečně žádoucí, jelikož LOD a LOQ u modifikovaného kusu jsou o řád nižší a u citlivosti došlo ke dvojnásobnému zvýšení.

Tab. 5.4 : Analytické charakteristiky stanovení olova s atomizací v modifikovaném DBD atomizátoru. Podmínky měření: výkon DBD zdroje 22 W; průtok argonu 175 cm³ min⁻¹; s filtrem.

Směrnice přímký (cm³ ng⁻¹)	0,16
LOD (ng cm⁻³)	0,82
LOQ (ng cm⁻³)	2,72
Citlivost (s ng⁻¹)	0,10

5.4 Porovnání atomizátorů

V této kapitole jsou srovnány analytické charakteristiky pro stanovení olova pomocí HG-AAS v QTA a DBD atomizátorech. QTA je použit pro srovnání, jelikož se jedná o nejběžněji používaný atomizátor hydridů. DBD atomizátor byl pro atomizaci hydridu olova s detekcí pomocí AAS použit vůbec poprvé. Srovnání DBD s QTA umožňuje odhadnout potenciál použitelnosti DBD pro rutinní stanovení olova technikou HG-AAS. Analytické charakteristiky dosažené v obou atomizátorech, stejně jako optimální podmínky atomizace plumbanu v obou atomizátorech uvádí tabulka 5.5

Tab. 5.5 : Srovnání optimálních podmínek atomizace plumbanu a analytických charakteristik stanovení olova v QTA a DBD atomizátorech

		Typ atomizátoru		
		QTA	DBD	
			<i>nemodifikovaný</i>	<i>modifikovaný</i>
Optimální atomizační podmínky	Atomizační teplota (°C)	900	-	
	Průtok Ar (cm ³ min ⁻¹)	100	175	
	Výkon (W)	-	22	
	Filtr	ne	ano	
Analytické charakteristiky	LOD (ng cm ⁻³)	0,59	7,59	0,82
	LOQ (ng cm ⁻³)	1,97	25,30	2,72
	Citlivost (s ng ⁻¹)	0,22	0,05	0,10

Z tabulky 5.5 je patrné, že pro stanovení olova systémem HG-AAS zůstává vhodnější alternativou externě vyhřívaný křemenný atomizátor, jelikož je v něm dosahováno vyšší citlivosti a nižších detekčních limitů. Rozdíl je výrazný zejména při porovnání QTA s nemodifikovaným DBD atomizátorem, kdy citlivost v DBD je zhruba 4-5 krát nižší než v QTA. V případě modifikace vnitřního povrchu výbojové komůrky DBD atomizátoru pomocí DMDCS jsou meze detekce a stanovitelnosti v DBD blíží hodnotám získaným v QTA, ale i přes to je citlivost v DBD přibližně poloviční než v QTA, jak je patrné z tabulky 5.5. Při srovnání je nutné vzít v potaz, že zatímco atomizační teplota v QTA je 900 °C, teplota v DBD se pohybuje pouze kolem 50-100 °C. A zatímco mechanismus atomizace je v QTA radikálový, u DBD atomizátoru není dosud známý.

Citlivost atomizátoru je jedním z důležitých parametrů, avšak ne jediným, pro posouzení jeho použitelnosti pro rutinní aplikace. Citlivost DBD atomizátoru by bylo možné patrně ještě vylepšit s použitím dusíku jako plazmového plynu, jak bylo diskutováno výše v kapitole 5.3.3. Dalším významným parametrem určujícím použitelnost atomizátoru pro měření reálných vzorků je odolnost vůči interferenčním vlivům. V technice HG-AAS se jedná zejména o odolnost vůči interferencím ostatních hydridotvorných prvků. Odolnost QTA vůči interferencím je z literatury dobře známa [3]. Provedení interferenční studie v DBD přesahuje rámec této práce.

5.5 HG-DBD-AAS hydridotvorných prvků - srovnání analytických charakteristik

Naprosto stejný systém HG-DBD-AAS jaký byl použit v této bakalářské práci byl již použit pro stanovení i dalších hydridotvorných prvků technikou HG-DBD-AAS. Jednalo se o následující prvky: (Bi [38], Se [41], As [56] [57] a Sb [58]). V tabulce 5.6 jsou shrnuty a porovnány analytické charakteristiky dosažené pro jednotlivé prvky v daném systému. Je nutné si uvědomit, že optimální podmínky pro stanovované prvky se liší a tyto jsou shrnuty v tabulce 5.7.

Tab. 5.6 : Analytické charakteristiky prvků získané za optimálních podmínek atomizace v DBD

Analytické charaktiristiky	Stanovovaný prvek					
	Pb		Bi	Se	As	Sb
	<i>nemodifikovaný</i>	<i>modifikovaný</i>				
LOD (ng cm⁻³)	7,59	0,82	1,10	0,24	0,16	0,68
LOQ (ng cm⁻³)	25,30	2,72	3,30	0,79	0,60	2,27
Citlivost (s ng⁻¹)	0,05	0,10	0,16	0,32	0,48	0,46

Tab. 5.7 : Optimální podmínky atomizace hydridů As, Sb, Bi, Se a Pb v DBD atomizátoru s použitím techniky HG-AAS.

Prvek	DBD výkon (W)	Průtok Ar (cm ³ min ⁻¹)	DMDCS modifikace
As	19	60	NE
Sb	30	50	NE
Bi	17	125	ANO
Se	14	75	NE
Pb	22	175	ANO

Z tabulek 5.6 a 5.7 je patrné, že atomizace plumbanu v DBD se nejvíce podobá chování bismutu. Pro oba prvky je v DBD atomizátoru dosahováno horších analytických charakteristik, tj. nižší citlivosti a vyšších detekčních limitů, než je tomu v případě As, Sb a Se. Pravděpodobným vysvětlením je rychlý zánik volných atomů po atomizaci hydridů olova a bismutu v DBD atomizátoru. Tato hypotéza je potvrzena experimentálními výsledky, kdy pro oba prvky (Pb i Bi) dochází s použitím modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru pomocí DMDCS ke zvýšení citlivosti. Pasivace povrchu pomocí DMDCS totiž vede ke snížení afinity vnitřního povrchu DBD atomizátoru. Dalším argumentem pro tuto hypotézu je fakt, že jak olovo, tak bismut mají optimální hodnoty průtoku plazmového plynu pro DBD poměrně vysoké (175 a 125 cm³ min⁻¹) v porovnání se zbývajících studovanými prvky (50-75 cm³ min⁻¹), jak

ukazuje tabulka 5.7. Potřeba vysokého průtoku plazmového plynu opět nasvědčuje tomu, že dochází k silné interakci volných atomů s vnitřní stěnou atomizátoru, která vede k jejich rychlému zániku. Vysoký průtok plazmového plynu tak snižuje pravděpodobnost kontaktu volných atomů se stěnou. V případě As, Se a Sb není zánik volných atomů kontaktem se stěnou tak významný a proto při vysokých průtocích plazmového plynu dochází k poklesu citlivosti, jelikož převládajícím dějem je transport volných atomů plazmovým plynem mimo optickou osu spektrometru.

6. Závěr

Cílem této bakalářské práce byla optimalizace podmínek atomizace plumbanu v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) a následné srovnání tohoto atomizátoru s konvenčně užívaným externě vyhřívaným křemenným atomizátorem (QTA). Plumban byl chemicky generován reakcí s tetrahydroboritanem sodným a k detekci byla použita atomová absorpční spektrometrie. Oba atomizátory byly provozovány v režimu přímého přenosu. Tato bakalářská práce je doposud vůbec první prací zabývající se stanovením olova technikou HG-DBD-AAS.

Mezi optimalizované parametry v DBD atomizátoru patřil výkon DBD atomizátoru, typ plazmového (nosného) plynu a jeho průtok, vliv modifikace vnitřního povrchu výbojové komůrky DBD atomizátoru pomocí pasivačního činidla DMDCS a také vliv aerosolu transportovaného z generátoru do atomizátoru na signál olova. Za optimálních podmínek byl v DBD atomizátoru dosažen detekční limit $7,59 \text{ ng cm}^{-3}$ (LOQ $25,30 \text{ ng cm}^{-3}$) při citlivosti $0,05 \text{ s ng}^{-1} \text{ Pb}$. Mez detekce i stanovitelnosti se podařilo téměř o řád snížit pomocí modifikace vnitřního povrchu DBD za pomoci DMDCS. Za těchto podmínek byly dosaženy mez detekce $0,82 \text{ ng cm}^{-3}$, respektive mez stanovitelnosti $2,72 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Pb}$. To jsou hodnoty přímo srovnatelné s hodnotami získanými v QTA atomizátoru, který vykazoval mez detekce $0,59 \text{ ng cm}^{-3}$ a mez stanovitelnosti $1,97 \text{ ng cm}^{-3}$. I s použitím modifikace vnitřního povrchu poskytuje DBD atomizátor stále téměř poloviční citlivost v porovnání s QTA. Externě vyhřívaný křemenný atomizátor poskytuje citlivost $0,22 \text{ s ng}^{-1} \text{ Pb}$, zatímco modifikovaný DBD atomizátor pouze $0,10 \text{ s ng}^{-1} \text{ Pb}$.

V porovnání s dalšími hydridotvornými prvky (As, Se, Sb, Bi) studovanými dříve technikou HG-DBD-AAS v naprosto identické aparatuře, bylo u olova dosaženo nejnižší citlivosti a nejvyššího detekčního limitu. Dané analytické charakteristiky olova se nejvíce podobaly analytickým charakteristikám získaným pro bismut. Dalšími společnými rysy Pb a Bi v porovnání s As, Se a Sb jsou potřebné vyšší průtoky plazmového plynu a také kladný vliv modifikace vnitřního povrchu DBD. Tato pozorování naznačují, že jak u Bi, tak i u Pb dochází k výrazným ztrátám volných atomů po kontaktu s vnitřním povrchem výbojové komůrky DBD atomizátoru, kterým je částečně zamezeno pomocí pasivace vnitřního povrchu a zvýšeným průtokem

plazmového plynu.

Do budoucna by bylo zajímavé provést detailnější studii zabývající se distribucí analytu mezi plynný hydrid a aerosol vznikající v generátoru. Dále by bylo žádoucí určit optimální podmínky atomizace plumbanu v DBD (průtok plynu, výkon DBD) s použitím dusíku jako plazmového plynu a následně určit analytické charakteristiky stanovení olova v DBD s AAS detekcí a použitím dusíku jako plazmového plynu. Konečně k řádnému posouzení použitelnosti DBD atomizátoru pro rutinní stanovení olova v reálných vzorcích by bylo zapotřebí znát odolnost tohoto atomizátoru vůči interferencím. V případě QTA je závažnost interferencí zejména ostatních hydridotvorných prvků při stanovení olova dobře známa, v DBD doposud takováto studie chybí. Všechny tyto navržené experimenty překračují rámec této bakalářské práce, jejich provedení je však do budoucna nevyhnutelné, aby bylo možné v plném rozsahu posoudit využitelnost DBD atomizátoru pro stanovení olova v analytické praxi.

7. Citovaná literatura

1. **GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A.** Chemistry of the elements. 2nd ed. *Oxford: Butterworth-Heinemann. 1997.*
2. **NERIN, C.; OLAVIDE, S; CACHO, J; GARNICA, A.** Determination of lead in airborne particulate by hydride generation. *Water, Air, and Soil Pollution. 1989*(44), 339-345.
3. **NOVOTNÝ, P.; KRATZER, J.** Hydride generation – in-atomizer collection of Pb in a quartz trap-and-atomizer device for atomic absorption spectrometry – an interference study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry. 2013*(79-80), 77-81.
4. **FLOREA, A. M.; BÜSSELBERG, D.** Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals. 2006*(19), 419-427.
5. **NORDBERG, G. F.** (ed.). Handbook on the toxicology of metals. 3rd ed. *Amsterdam: Academic Press, 2007.*
6. **BAIN, Barbara J.** Lead Poisoning. *American Journal of Hematology. 2014*(89), 1141.
7. **ŠTOLL, I.** Jan Marek Marci z Lanškrouna. Dostupné z URL:
< <http://casopis.vesmir.cz/clanek/jan-marek-marci-z-lanskrouna> > [cit. 26. 3. 2016]
8. **RUTLEDGE, H.; BARRON, A. R.** Brief overview of atomic absorption spectroscopy. Dostupné z URL:
< <http://cnx.org/contents/uieDnVBC@20.16:VZYI6Pkz@1/Introduction-to-Atomic-Absorpt> > [cit. 26. 3. 2016]

9. **KOMÁREK, J.** Atomová absorpční spektrometrie. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, **2000**.

10. **DĚDINA, J.** Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, **2010**.

11. **BINGS, N. H.; BOGAERTS, A.; BROEKAERT, J. A. C.** Atomic Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. **2008**(80), 4317-4347.

12. **WINEFORDNER, J. D.; GORNUSHKIN, I. B.; CORRELL, T.; GIBB, E.; SMITH, B. W.; OMENETTO, N.** Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2004**(19), 1061-1083.

13. **CAMPBELL, A.D.** A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy: *Technical Report. Pure & Applied Chemistry*. **1992**(64), 227-244.

14. **Zheng, Ch.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R. E.** UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements, *Microchemical Journal*. **2010**(95), 32–37.

15. **DĚDINA, J.** Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2007**(62), 846-872.

16. **KRATZER, J.; MUSIL, S.; VOBECKÝ, M.; DĚDINA, J.** Hydride generation – in-atomizer collection of Pb in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry – a ²¹²Pb radiotracer study: review of advances in atomic spectrometry and related techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2013**(28), 344-353.

-
17. **SHAKERIAN, F.; SHABANI, A. M. H.; DADFARNIA, S.; AVANJI, M. K.,** Hydride generation atomic absorption spectrometric determination of bismuth after separation and preconcentration with modified alumina. *Journal of Separation Science*. **2015**(38), 677–682.
18. **D'ULIVO, A.; ONOR, M.; SPINIELLO, R.; PITZALIS, E.** Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2008**(63), 835–842.
19. **D'ULIVO, A.** Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2004**(59), 793– 825.
20. **THOMPSON, K. C.; THOMERSON, D. R.** Atomic-absorption Studies on the Determination of Antimony, Arsenic, Bismuth, Germanium, Lead, Selenium, Tellurium and Tin by Utilising the Generation of Covalent Hydrides. *Analyst*. **1974**(99), 595-601.
21. **YILMAZ, V.; ARSLAN, Z.; ROSE, L.** Determination of lead by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry (HG-ICP-MS): On-line generation of plumbane using potassium hexacyanomanganate(III). *Analytica Chimica Acta.*, **2013**(761), 18-26.
22. **ELCI, L.; ARSLAN, Z.; TYSON, J. F.** Determination of lead in wine and rum samples by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**(162), 880–885.
23. **TAO, R.; ZHOU, H.** Determination of lead in foods by hydride generation-atomic absorption spectrophotometry. *Fenxi Huaxue*. **1985**(13), 283–285.

-
24. **DENG, B.; XU, X.; XIAO, Y.; ZHU, P.; WANG, Y.** Understanding the effects of potassium ferricyanide on lead hydride formation in tetrahydroborate system and its application for determination of lead in milk using hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **2013**(853), 179–186.
25. **KORKMAZ, D. K.; ERTAS, N.; ATAMAN, O. Y.** A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2002**(57), 571–580.
26. **ARBAB-ZAVAR, M.H.; CHAMSAZ, M.; YOUSEFI, A.; ASHRAF, N.** Electrochemical hydride generation of thallium. *Talanta*. **2009**(79), 302–307.
27. **LABORDA, F.; BOLEA, E.; CASTILLO, J. R.** Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2007**(388), 743–751.
28. **ARBAB-ZAVAR, M.H.; CHAMSAZ, M.; YOUSSEFI, A.; ALIAKBARI, M.** Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium. *Analytica Chimica Acta*. **2005**(546), 126–132.
29. **SÁENZ, María; FERNÁNDEZ, Lenys; DOMÍNGUEZ, José; ALVARADO, José.** Electrochemical generation of volatile lead species using a cadmium cathode: Comparison with graphite, glassy carbon and platinum cathodes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2012**(71-72), 107–111.
30. **ČERVENÝ, V.; RYCHLOVSKÝ, P.; HRANÍČEK, J.; ŠÍMA, J.** Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy*. **2009**(103), 652–660.

-
31. **HE, Y.; HOU, X.; ZHENG, Ch.; STURGEON, R. E.** Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2007**(388), 769–774.
32. **DĚDINA, J.; TSALEV, D. L.** Hydride generation atomic absorption spectrometry. New York: Wiley, c1995.
33. **ŘEZÁČOVÁ, O.; DĚDINA, J.** Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2009**(64), 717–720.
34. **DĚDINA, J.; MATOUŠEK, T.** Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2000**(15), 301-304.
35. **ČERNOHORSKÝ, T.; ČERVENÝ, V.; DOČEKAL, B.; KOMÁREK, J.; KRATZER, J.; SPĚVÁČKOVÁ, V.; SYBALOVÁ, J.** Atomová absorpční spektrometrie: kurz AAS 1. V Praze: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická, 2015.
36. **ZHU, Z.; ZHANG, S.; LV, Y.; ZHANG, X.** Atomization of Hydride with a Low-Temperature, Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge and Its Application to Arsenic Speciation with Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*. **2006**(78), 865-872.
37. **KOGELSCHATZ, U.** Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **2003**(23), 1-46.
38. **KRATZER, J.; BOUŠEK, J.; STURGEON, R. E.; MESTER, Z.; DĚDINA, J.** Determination of Bismuth by Dielectric Barrier Discharge Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Hydride Generation: Method Optimization and Evaluation

of Analytical Performance. *Analytical Chemistry*. **2014**(86), 9620–9625.

39. **KRATZER, J.; ZELINA, O.; SVOBODA, M.; STURGEON, R. E.; MESTER, Z.; DĚDINA, J.** Atomization of Bismuthane in a Dielectric Barrier Discharge: A Mechanistic Study. *Analytical Chemistry*. **2016**(88), 1804–1811.

40. **KRATZER, J.; BOUŠEK, J.; DŘÍMAL, J.; DĚDINA, J.** Atomizátor těkavých specií na bázi dielektrického bariérového výboje. *Úřad průmyslového vlastnictví, přihláška užitného vzoru PUV 2015-30618, podáno 22.1.2015. Číslo zápisu 28416, 7.7.2015*

41. **DUBEN, O.; BOUŠEK, J.; DĚDINA, J.; KRATZER, J.** Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry—Performance evaluation for selenium. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2015**(111), 57-63.

42. **ZHU, Z.; ZHANG, S.; XUE, J.; Zhang, X.** Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma for the determination of Se, Sb and Sn with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2006**(61), 916-921.

43. **ZHU, Z.; ZHANG, S.; LV, Y.; ZHANG, X.** Atomization of Hydride with a Low-Temperature, Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge and Its Application to Arsenic Speciation with Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*. **2006**(78), 865-872.

44. **ZHU, Z.; LIU, J.; ZHANG, S.; NA, X.; ZHANG, X.** Determination of Se, Pb, and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2008**(63), 431–436.

-
45. **ZHU, Z.; LIU, J.; ZHANG, S.; NA, X.; ZHANG, X.** Evaluation of a hydride generation-atomic fluorescence system for the determination of arsenic using a dielectric barrier discharge atomizer. *Analytica Chimica Acta*. **2008**(607), 136-141.
46. **YU, Y.; ZHUANG, Y.; WANG, J.** Advances in dielectric barrier discharge-optical emission spectrometry for the analysis of trace species. *Analytical Methods*. **2015**(7), 1660–1666.
47. **GUO, Ch.; TANG, F.; CHEN, J.; WANG, X.; ZHANG, S.; ZHANG, X.** Development of dielectric-barrier-discharge ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2015**(407), 2345-2364.
48. **ZHU, Z.; LIU, Z.; ZHENG, H.; HU, S.** Non-chromatographic determination of inorganic and total mercury by atomic absorption spectrometry based on a dielectric barrier discharge atomizer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2010**(25), 697–703.
49. **YU, Y.; DU, Z.; CHEN, M.; WANG, J.** A miniature lab-on-valve atomic fluorescence spectrometer integrating a dielectric barrier discharge atomizer demonstrated for arsenic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2008**(23), 493–499.
50. **XING, Z.; KUERMAITI, B.; WANG, J.; HAN, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X.** Simultaneous determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with dielectric barrier discharge atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2010**(65), 1056–1060.
51. **XING, Z.; WANG, J.; ZHANG, S.; ZHANG, X.** Determination of bismuth in solid samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer. *Talanta*. **2009**(80), 139–142.

52. **LIU, Z.; ZHU, Z.; WU, Q.; HU, S.; ZHENG, H.** Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization and its application to the determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry. *Analyst*. **2011**(136), 4539–4544.

53. **KRATZER, J.** Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2012**(71–72), 40–47.

54. **MATOUŠEK, T.; DĚDINA, J.; SELECKÁ, A.** Multiple microflame quartz tube atomizer — further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*. **2002**(57), 451–462.

55. **KRATZER, J.; DĚDINA, J.** Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for atomic-absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2007**(388), 793–800.

56. **NOVÁK, P.** Nový atomizátor pro AAS na principu plazmového výboje typu dielectric barrier discharge. *Praha, 2015. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.*

57. **NOVÁK P., DĚDINA J., KRATZER J.** Preconcentration and Atomization of Arsane in a Dielectric Barrier Discharge with Detection by Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*, přijato k publikaci.

58. **ZURYNKOVÁ, P.** HG-AAS s atomizací v plazmovém výboji typu dielectric barrier discharge: optimalizace metody a analytické aplikace. *Praha, 2016. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.*